

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 10 octobre 2000 (10.10.00)	
Demande internationale no PCT/FR00/00557	Référence du dossier du déposant ou du mandataire PH 99010
Date du dépôt international (jour/mois/année) 07 mars 2000 (07.03.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 08 mars 1999 (08.03.99)
Déposant CAMINADE, Anne-Marie etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

13 septembre 2000 (13.09.00)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

R. Forax

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/00557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: A01N25/04 A01N25/10 C08G83/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 88 01179 A (DOW CHEMICAL CO) 25 February 1988 (1988-02-25) claims	1-35
X	FR 2 734 268 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 22 November 1996 (1996-11-22) claims	26-32
X	D. PRÉVOTÉ ET.AL.: "Application of the Horner-Wadsworth-Emmons reaction to the functionalization of dendrimers: synthesis of amino acid terminated dendrimers" SYNTHESIS, no. 10, 1997, pages 1199-1207, XP002123803 STUTTGART DE * page 1203, schema 3 *	26-32

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2000

Date of mailing of the international search report

21/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Original Application No.

PCT/FR 00/00557

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members:	Publication date
WO 8801179 A	25-02-1988	AT 39743 T	15-06-1993
		AU 609051 B	26-04-1991
		AU 7715987 A	03-03-1988
		AU 638153 B	17-06-1993
		AU 3139191 A	03-10-1991
		BR 8707431 A	01-11-1988
		BR 8707432 A	01-11-1988
		BR 8707433 A	01-11-1988
		CA 1316456 A	20-04-1993
		CA 1316524 A	20-04-1993
		CA 1316364 A	20-04-1993
		DE 3786000 A	01-07-1993
		DE 3786000 T	21-08-1997
		DK 205388 A	14-06-1988
		EP 0271180 A	15-06-1988
		ES 2054678 T	16-08-1994
		FI 881768 A	15-04-1988
		FI 981807 A	24-08-1998
		GR 3024215 T	31-10-1997
		HK 54396 A	03-04-1996
		HU 55245 A, B	28-05-1991
		IE 61356 B	02-11-1994
		IL 83567 A	16-02-1992
		JP 2848218 B	20-01-1999
		JP 6220190 A	09-08-1994
		JP 6219966 A	09-08-1994
		JP 7108860 B	22-11-1995
		JP 2771404 B	02-07-1998
		JP 6009778 A	18-01-1994
		JP 7057735 B	21-06-1995
		JP 63502350 T	08-09-1988
		JP 7057736 B	21-06-1995
		JP 63501876 T	28-07-1988
		JP 7002840 B	18-01-1995
		JP 63501878 T	28-07-1988
		KR 9711151 B	07-07-1997
		MX 169992 B	04-08-1993
		NO 176306 B	05-12-1994
		NZ 221484 A	29-01-1991
		US 5527524 A	18-06-1996
		WO 8801178 A	25-02-1988
		WO 8801180 A	25-02-1988
		WO 9524221 A	14-09-1995
		US 5560929 A	01-10-1996
		US 5714166 A	03-02-1998
		US 5338532 A	16-08-1994
		ZA 8706114 A	26-04-1989
FR 2734268 A	22-11-1996	NONE	

09/98 6119
Translation
50 CO

PATENT COOPERATION TREATY

77

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PH 99010	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/00557	International filing date (day/month/year) 07 March 2000 (07.03.00)	Priority date (day/month/year) 08 March 1999 (08.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A01N 25/04		
Applicant AVENTIS CROPSCIENCE S.A		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>8</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>55</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13 September 2000 (13.09.00)	Date of completion of this report 08 June 2001 (08.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/00557

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages 1-48, filed with the letter of 11 May 2001 (11.05.2001)
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages 1-27, filed with the letter of 11 May 2001 (11.05.2001)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

A. Claims 1-17 and 25-27 and the amendments to the description are acceptable because they comply with the requirements of PCT Article 34(2)(b). However, claims 13-16 should be redrafted because the French text thereof in its present form is grammatically incorrect and thus unclear (claim 13: "en poids. que"; claim 14: "du gel. le support"; claim 15: "solvants organiques. une quantité"; claim 16: "en poids.libère").

B. Furthermore, powder composition claims 19-24 are not acceptable under the terms of PCT Article 34(2)(b).

Indeed, the claims relating to said powder compositions as filed (original claim 19) as well as the description as filed (page 28, lines 30-37) specify that the powder compositions necessarily include one or more pesticide and/or plant and/or insect growth regulatory active ingredients.

However, the powder compositions of the present claims 19-24 are prepared from the compositions of the present claims 1-16, but the compositions of claims 1 and 3-16 do not specify the nature of said active ingredients.

It is therefore considered that the new claims 19-24 relate to powder compositions for which the active ingredient has not been defined, and can be different from a pesticide and/or a plant and/or insect growth regulatory material.

It follows that said claims introduce subject matter that goes beyond the content of the

I. Basis of the report

- I. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

application as filed and are not acceptable.

Similarly, claim 18 is not acceptable because the original claim 25 and the support therefor on page 28 of the description define how the method is restricted to compositions containing one or more pesticide and/or plant and/or insect growth regulatory active ingredients, whereas the method of the current claim 18 does not necessarily include this feature.

If method claim 18 were to refer solely to the composition of claim 2, then claims 18-24 would be acceptable.

- C. Consequently, the present IPER has been established on the basis of claims 1-17 and 25-27 as received on 11 May 2001, and the original method claim 25 and powder composition claims 19-24.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-17, 25-27 (received on 11.05.01); 19-25 (original)	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-17, 25-27 (received on 11.05.01); 19-25 (original)	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17, 25-27 (received on 11.05.01); 19-25 (original)	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

A. The present report relates to composition claims according to which a composition includes at least one agricultural or sanitary active ingredient, and at least one dendrimer capable of forming a gel (claims 1-16 received on 11 May 2001), a method claim relating to a method for preparing said compositions (claim 17 received on 11 May 2001), method claims relating to methods using said compositions (claims 25-27 received on 11 May 2001), as well as powder composition claims (the original claims 19-24) and a method claim relating to a method for preparing said powder compositions (the original claim 25).

B(a) The phrase "useful ... household" used in the claims is not considered to be a technical feature for the purposes of assessing novelty.

(b) Furthermore, the expressions "preferably", "particularly", "more preferably" and "such as" used in the claims have no limiting effect on the scope thereof. Any feature following such expressions is therefore considered to be entirely optional. Such expressions should be avoided (PCT Article 6).

C. Novelty

Reference is made to the following documents:

D1: WO 88 01179 A, cited in the application

D2: FR-A-2 734 268, cited in the application

D3: Synthesis, no. 10, 1997, pages 1199-1207, cited in the application

1. Document D1 describes compositions in which the dendrimer is combined with an active material for use in the fields of agriculture or public sanitation (page 12, lines 21-25), but document D1 does not mention either the gels or the powders.
2. Document D2 does not relate to compositions including dendrimers and active ingredients for use in the fields of agriculture or sanitation.
3. Document D3 relates to the synthesis of dendrimers and the incorporation of an active molecule, but does not mention either a gel or a powder.
4. Assessment

In the light of the prior art, the subject matter of the claims as defined above is novel (PCT Article 33(2)).

D. Inventive step

Document D1, which is considered to be the closest prior art, describes compositions containing dendrimers combined with agriculturally useful

materials. Unlike the compositions of D1, the compositions of the present application are in the form of gels or powders.

No prior art document suggests using dendrimers for preparing gelled compositions, let alone gelled compositions useful in the fields of agriculture or public sanitation. Moreover, the gelled form is advantageous particularly in that the compositions are stable over time and less hazardous to handle, and by virtue of the controlled release of the active ingredients.

It follows that the subject matter of the claims as defined above involves an inventive step (PCT Article 33(3)).

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. There are inconsistencies between claim 9 and the support therefor on page 20, lines 17-29 of the description, concerning the definition of the core. The claim defines "a core (which) consists of ... an optionally substituted ... straight, ... hydrocarbon and/or heteroatomic radical having 1 to 30 atoms". The description does indeed define a hydrocarbon radical according to the claim. However, the definition of the heteroatomic radical is different (number of atoms, type of chain), as is that of the 100 % heteroatomic radical (number of atoms, type of chain). The subject matter of said claim is thus unclear (PCT Article 6).
2. The subject matter of claims 1, 4, 12, 13, 15 and 16 is unclear because of the proportions of the various components:
According to claim 1, the composition necessarily includes a carrier.
In claims 15 and 16, if the proportion of the carrier is 0, then the composition does not contain a solvent and is thus inconsistent with claim 1, thereby rendering the subject matter of the claims unclear (PCT Article 6).
According to claim 4, the composition can include up to 99.99 % of the active ingredient. Bearing in mind claims 12 and 13, which are dependent on claim 4, in the specific case where the active ingredient content is 99.99 %, the composition necessarily includes the smallest possible amount of the dendrimer, i.e. 0.01 %. It follows that the

VIII. Certain observations on the international application

proportion of the carrier must necessarily be 0 %, yet this is inconsistent with claim 1. The same is true for 99.5 % of the dendrimer and 0.5 % of the active ingredient.

Therefore, the subject matter of said claims is unclear (PCT Article 6).

3. There is an inconsistency between the subject matter of claim 17 and the paragraph split between pages 26 and 27, since the latter includes methods that are not claimed. This inconsistency between the claims and the description casts doubt on the subject matter for which protection is sought. Therefore, the claims are unclear (PCT Article 6). The methods claimed could be clearly identified in the description or "the excess" could be deleted.
4. The subject matter of claim 22 is inconsistent and thus unclear (PCT Article 6) because in the case where the composition contains the largest possible amount of dendrimer, i.e. 99.5 %, it must necessarily contain 0.5 % or less of the active ingredient, yet the claim defines a minimum proportion of 2 %.
5. The description mentions uses of the present dendrimers that are not claimed (page 40, line 28 to page 41, line 9). This inconsistency between the claims and the description casts doubt on the subject matter for which protection is sought. Therefore, the claims are unclear (PCT Article 6).
6. The text of the description should be made

VIII. Certain observations on the international application

consistent with that of the new claims. In particular, any reference to dendrimers that are part of the invention should be deleted because they are no longer claimed. For example, the support for claim 6 on page 17, lines 24-28 and page 33, lines 24-28 of the description should be deleted because claim 6 has been excised on the grounds that it is considered to be unclear (the measurement temperature is not specified).

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire PH 99010	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 00557	Date du dépôt international(jour/mois/année) 07/03/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 08/03/1999
Déposant AVENTIS CROPS SCIENCE S.A et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

☐ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☒ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

COMPOSITIONS PESTICIDES ET/OU REGULATRICES DE LA CROISSANCE DES PLANTES

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

P R 00/00557

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A01N25/04 A01N25/10 C08G83/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A01N C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 88 01179 A (DOW CHEMICAL CO) 25 février 1988 (1988-02-25) revendications	1-35
X	FR 2 734 268 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 22 novembre 1996 (1996-11-22) revendications	26-32
X	D. PRÉVOTÉ ET.AL.: "Application of the Horner-Wadsworth-Emmons reaction to the functionalization of dendrimers: synthesis of amino acid terminated dendrimers" SYNTHESIS., no. 10, 1997, pages 1199-1207, XP002123803 STUTTGART DE * page 1203, schéma 3 *	26-32

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Info on patent family members

International Application No

FR 00/00557

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8801179	A	25-02-1988	AT 89743 T	15-06-1993
			AU 609051 B	26-04-1991
			AU 7715987 A	03-03-1988
			AU 638153 B	17-06-1993
			AU 8139191 A	03-10-1991
			BR 8707431 A	01-11-1988
			BR 8707432 A	01-11-1988
			BR 8707433 A	01-11-1988
			CA 1316456 A	20-04-1993
			CA 1316524 A	20-04-1993
			CA 1316364 A	20-04-1993
			DE 3786000 A	01-07-1993
			DE 3786000 T	21-08-1997
			DK 205388 A	14-06-1988
			EP 0271180 A	15-06-1988
			ES 2054678 T	16-08-1994
			FI 881768 A	15-04-1988
			FI 981807 A	24-08-1998
			GR 3024215 T	31-10-1997
			HK 54396 A	03-04-1996
			HU 55245 A, B	28-05-1991
			IE 61356 B	02-11-1994
			IL 83567 A	16-02-1992
			JP 2848218 B	20-01-1999
			JP 6220190 A	09-08-1994
			JP 6219966 A	09-08-1994
			JP 7108860 B	22-11-1995
			JP 2771404 B	02-07-1998
			JP 6009778 A	18-01-1994
			JP 7057735 B	21-06-1995
			JP 63502350 T	08-09-1988
			JP 7057736 B	21-06-1995
			JP 63501876 T	28-07-1988
			JP 7002840 B	18-01-1995
			JP 63501878 T	28-07-1988
			KR 9711151 B	07-07-1997
			MX 169992 B	04-08-1993
			NO 176306 B	05-12-1994
			NZ 221484 A	29-01-1991
			US 5527524 A	18-06-1996
			WO 8801178 A	25-02-1988
			WO 8801180 A	25-02-1988
			WO 9524221 A	14-09-1995
			US 5560929 A	01-10-1996
			US 5714166 A	03-02-1998
			US 5338532 A	16-08-1994
			ZA 8706114 A	26-04-1989
FR 2734268	A	22-11-1996	NONE	

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

BALMEFREZOL, Ludovic
AVENTIS CROPSCIENCE S.A.
14-20 rue Pierre Balzet-
B.P. 9163
69263 LYON CEDEX 09
FRANCE

[stamp]
PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

Date of mailing (day/month/year)
08.06.2001

Applicant's or agent's file reference
PH 99010

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/FR00/00557

International filing date (day/month/year)
07/03/2000

Priority date (day/month/year)
08/03/1999

Applicant
AVENTIS CROPSCIENCE S.A. et al.

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the International preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

Name and mailing address of the IPEA/



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. + 49 89 2399 - 0, Tx: 523656 epmu d
Fax: + 49 89 2399 - 4465

Authorized officer:

Gellego, A
Tel. +49 89 2399-8102



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or Agent's file reference PH 99010	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>FOR FURTHER ACTION</div> <div>See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)</div> </div>	
International application No. PCT/FR00/00557	International filing date (day/month/year) 07/03/2000	Priority date (day/month/year) 08/03/1999
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A01N25/04		
Applicant AVENTIS CROPSOURCE S.A et al.		

1.	This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2.	<p>This REPORT consists of a total of 8 sheets including this title page.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Instruction 607 of Administrative Instructions of the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of 55 sheets.</p>
3.	<p>This report contains indications relating to the following items:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement according to Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13/09/2000	Date of completion of this report 08.06.2001
Name and mailing address of the IPEA/ <div style="display: flex; align-items: center;"> <div> European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0, Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 </div> </div>	Authorized officer: Krattinger, B Telephone No. +49 89 2399 8550 <div style="text-align: right;"> </div>

I. **Basis of the report**

1. This report has been drawn up on the basis of the following elements *(the replacement sheets received by the receiving office in response to an invitation according to Article 14 are considered in the present report as "originally filed" and are not annexed to the report as they contain no amendments (Rules 70.16 and 70.17).):*

Description, pages:

1-48 received on 11/05/2001 with the letter of 10/05/2001

Claims, No.:

1-27 received on 11/05/2001 with the letter of 10/05/2001

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/fig

5. ☐ This report has been written disregarding (some of) the amendments, which were considered as going beyond the description of the invention, as filed, as is indicated below (Rule 70.2(c)):

(All replacement sheets comprising amendments of this nature should be indicated in point 1 and attached to this report).

6. Additional observations, if necessary:
see separate sheet

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty	Yes:	Claims	1-17, 25-27 received on 11-05-01 ; originally 19-25
	No:	Claims	
Inventive Step	Yes:	Claims	1-17, 25-27 received on 11-05-01 ; originally 19-25
	No:	Claims	
Industrial Applicability	Yes:	Claims	1-17, 25-27 received on 11-05-01 ; originally 19-25
	No:	Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

VIII. Certain observations in the international application

The following observations on the clarity of the claims, descriptions, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

As regards point I

A. Claims 1-17, 25-27 and the amendments in the description are acceptable because they meet the conditions of Art. 34(2)(b) PCT.

However, claims 13-16 ought to be reformulated because currently their text is not grammatically correct, which makes them unclear (claim 13 "by weight. that"; claim 14 "of the gel. the carrier"; claim 15 "organic solvents. a quantity"; claim 16: "by weight.releases").

B. Moreover, the claims for pulverulent compositions of claims 19-24 are not acceptable under Art. 34(2)(b) PCT.

Indeed the claims relating to these pulverulent compositions as filed (original claim 19), like the description as filed page 28, lines 30-37, specify that the pulverulent compositions necessarily comprise one or more pesticide and/or insecticide and/or plant growth regulating active substances.

By contrast, the pulverulent compositions of the present claims 19-24 are obtained from the compositions of the present claims 1-16. However, the compositions of claims 1, 3-16 do not specify the nature of these active substances.

Thus, it is considered that the novel claims 19-24 introduce pulverulent compositions for which the active substance is not defined, and may be different from a pesticide and/or an insecticide and/or plant growth regulating substance.

These claims therefore introduce a subject matter which extends beyond the content of the application as filed and are not acceptable.

Likewise, claim 18 is not acceptable because the original claim 25 and its basis in the description page 28 define that the method strictly relates to compositions containing one or more pesticide and/or insecticide and/or plant growth regulating active substances whereas the method of the current claim 18 does not necessarily comprise this characteristic.

If the process claim 18 referred solely to the composition of claim 2, claims 18-24 would be acceptable.

C. As a consequence of which the IPER relates to claims 1-17 and 25-27 as received on 11-05-01 and the original process claim 25 and the original claims 19-24 for pulverulent compositions.

As regards point V

A. The present report relates to claims for a composition in which a composition comprises at least one active substance in the field of agriculture or hygiene and at least one dendrimer capable of forming a gel (claims 1-16 received on 11-05-01), a process claim for preparing these compositions (claim 17 received on 11-05-01), process claims using these compositions (claims 25-27 received on 11-05-01), as well as claims for pulverulent compositions (original claims 19-24) and a process claim for preparing the latter (original claim 25).

B.a. In the claims, the expression "useable ...domestic" is not considered as a technical characteristic for determining the novelty.

b. Moreover, in the claims, the expressions "preferably", "in particular", "more preferably", "such as" have no limiting effect on the scope of the claims. Thus, the characteristic which follows such an expression is considered as being optional. Such expressions ought to be avoided (Art. 6 PCT).

C. Novelty

Reference is made to the following documents:

D1: WO 88 01179 A, cited in the application

D2: FR-A-2 734 268, cited in the application

D3: Synthesis. , No. 10, 1997, pages 1199-1207, cited in the application

1. Document D1 describes compositions where the dendrimer is combined with a product which is active in the field of agriculture or public health (page 12, lines 21-25), but document D1 does not mention either the gels or the powders.

2. Document D2 does not relate to compositions comprising dendrimers and active substances useable in the field of agriculture and of hygiene.

3. Document D3 relates to the synthesis of dendrimers and the incorporation of an active substance. However, D3 does not mention either a gel or a powder.

4. Result

Thus, in the light of the content of the prior art, the subject matter of the claims as defined above is novel (Art. 33(2) PCT).

D. Inventive step

Document D1 which is considered as the closest prior art describes compositions of dendrimers combined with agriculturally useful products. Unlike the compositions of D1, the compositions of the present application are gels or powders.

No prior art document suggests using dendrimers for preparing gelled compositions, and what is more, gel compositions useful in the field of agriculture or the public domain. Furthermore, the gelled form confers advantages, in particular because of the stability of the compositions over time, their less dangerous handling and the controlled release of the active substances.

Thus, the subject matter of the claims as defined above involves an inventive step (Art. 33(3) PCT)

Point VIII

1. Discrepancies appear between claim 9 and its basis in the description page 20, lines 17-29 relating to the definition of the core. The claim defines "a core (which) is composed of a hydrocarbon and/or heteroatom radical containing 1 to 30 atoms, linear,substituted or unsubstituted". The description effectively defines a hydrocarbon radical according to the claim. However, the definition of the heteroatom radical differs (number of atoms, type of chain), like that of the 100% heteroatom radical (number of atoms, type of chain), thus making the subject matter of the claim vague (Art. 6 PCT).

2. The subject matter of claims 1, 4, 12, 13, 15 and 16 is not clear because of the proportions of the various components:

According to claim 1, the composition necessarily comprises a carrier.

In claims 15 and 16, if the proportion of the carrier is 0, the composition contains no solvent and does not therefore meet the conditions of claim 1, thus making the subject matter of the claims obscure (Art. 6 PCT).

According to claim 4, the composition may comprise up to 99.99% active substance. In this precise case, 99.99% active substance, considering claims 12 and

13 which are dependent on claim 4, the composition necessarily contains the minimum amount of dendrimer possible, that is 0.01%, thus the proportion of carrier is necessarily 0%, which is in contradiction with claim 1. This is likewise the case with 99.5% of dendrimer and 0.5% of active substance.

Thus, the subject matter of said claims is obscure (Art. 6 PCT).

3. A discrepancy appears between the subject matter of claim 17 and the paragraph linking pages 26-27, since the latter comprises methods which are not claimed. This lack of consistency in the claims and the description casts doubt over the subject matter for which protection is requested. The claims are not therefore clear (Article 6 PCT). The methods claimed could be clearly identified in the description or "the excess" could be deleted.

4. The subject matter of claim 22 is incoherent and therefore unclear (Art. 6 PCT) because in the case where the composition contains a maximum quantity of dendrimer possible, that is 99.5%, it should necessarily contain 0.5% of active product or less; however, the claim defines a minimum proportion of 2%.

5. The description mentions uses of the present dendrimers which are not claimed (page 40, line 28 to page 41, line 9). This lack of consistency between the claims and the description casts doubt over the subject matter for which protection is requested. The claims are not therefore clear (Article 6 PCT).

6. The text of the description ought to be adapted to the text of the new claims. In particular, any allusion to dendrimers forming part of the invention ought to be deleted since these are no longer claimed; for example, the basis page 17, lines 24-28 and page 33, lines 24-28 of claim 6 which is deleted because it is judged to be unclear (measurement temperature not specified) ought to be crossed out.

l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elle comprend, de préférence de libérer au moins 50%, plus préférentiellement au moins 80%, de la dite matière active qu'elle comprend.

5

17. Procédé de préparation d'une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 16 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes

10

a) de solubiliser, de préférence à chaud, un mélange comprenant notamment une ou plusieurs matières actives utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique, un ou plusieurs dendrimères gélifiables et un support liquide, minéral ou organique ;

15

b) de chauffer le dit mélange durant 0,25 à 45 jours, à une température d'environ 60-65°C, de préférence à une température d'environ 35-40°C.

20

18. Procédé de préparation d'une composition pulvérulente caractérisé en ce qu'il comprend l'étape d'éliminer totalement ou partiellement le ou les solvants d'une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 16 et/ou l'étape de broyer la composition obtenue.

25

19. Composition pulvérulente utilisable dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et susceptible d'être obtenue selon le procédé de la revendication 18.

30

20. Composition pulvérulente selon la revendication 19 caractérisée en ce que, mélangée à un solvant et/ou à un mélange de solvants, elle est susceptible de reprendre la forme d'une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 16.

35

21. Composition pulvérulente selon l'une ou l'autre des revendications 19 et 20 caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs adjuvants et/ou additifs de formulation, notamment des agents anti-mottants, des colorants, des épaississants, des agents tensioactifs, des composés anti-mousse, des détergents, des

dispersants, des agents d'alcalinisation, des agents d'adhésion, des émulsifiants, des agents oxydants, des agents anticorrosion.

5 22. Composition pulvérulente selon l'une ou l'autre des revendications 19 à 21 caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité de matières actives comprise entre 2 et 99,99%, de préférence entre 5 et 95% en poids et une quantité de dendrimère comprise entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,5 et 50%, en poids.

10 23. Composition pulvérulente selon l'une ou l'autre des revendications 19 à 22 caractérisée en ce qu'elle est incorporée à une composition choisie parmi celles de type générateur d'aérosol ; appât (prêt à l'emploi) ; concentré pour préparation d'appâts ; appât en
15 stock ; suspension de capsules ; produit pour nébulisation à froid ; poudre pour poudrage ; concentré émulsionnable ; émulsion de type aqueux/aqueuse ; émulsion de type huileux/inverse ; granulé encapsulé ; granulé fin ; suspension concentrée pour traitement de semences ; gaz comprimé ; produit générateur de gaz ; appât sur
20 grain ; appât granulé ; granulé ; produit pour nébulisation à chaud ; macrogranulé ; microgranulé ; poudre à disperser dans l'huile ; suspension concentrée diluable dans l'huile ; liquide miscible dans l'huile ; pâte ; bâtonnet à usage agropharmaceutique ; appât en
25 plaquette ; poudre pour traitement de semences à sec ; appât sur brisures ; semences traitées ou enrobées ; bougie fumigène ; cartouche fumigène ; fumigène ; granulé fumigène ; bâtonnet fumigène ; comprimé fumigène ; boîte fumigène ; concentré soluble ; poudre soluble ; liquide pour traitement de semences ; suspension concentrée (= concentré fluidifiable) ; poudre de piste ; liquide pour
30 application à très bas volume ; suspension pour application à très bas volume ; produit diffuseur de vapeur ; granulés ou comprimés à disperser dans l'eau ; poudre mouillable pour traitement humide ; granulés ou comprimés solubles dans l'eau ; poudre soluble pour traitement de semences ; poudre mouillable.

35 24. Composition pulvérulente selon l'une ou l'autre des revendications 19 à 23 caractérisée en ce qu'elle libère de manière progressive et/ou contrôlée tout ou partie de la matière active

utilisable notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elle comprend, de préférence de libérer au moins 50%, plus préférentiellement au moins 80%, de la matière active utilisable notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elle comprend.

25. Procédé de traitement et/ou de protection des cultures caractérisé en ce qu'il met en œuvre une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 16 et 19 à 24, la dite composition comprenant une ou plusieurs matières actives utilisables en agriculture, de préférence le dit procédé de traitement et/ou de protection met en œuvre des quantités de la dite composition comprises entre 1g/ha et 5kg/ha.

26. Procédé de traitement et/ou de protection utile en hygiène publique ou domestique caractérisé en ce qu'il met en œuvre une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 16 et 19 à 24, notamment une composition sous forme gélifiée, de préférence, le dit procédé de traitement et/ou de protection met en œuvre des quantités de la dite composition comprises entre 0,1 et 200g/m² de surface à traiter et/ou à protéger.

27. Procédé de traitement et/ou de protection selon l'une ou l'autre des revendications 25 et 26 caractérisé en qu'il est met en œuvre une composition préalablement broyée, hachée, découpée, tronçonnée, écrasée, aplatie, comprimée, pressée, pilée, laminée, pulvérisée, moulue, concassée, désagregée, émietlée, dispersée, coupée, divisée, sectionnée, tranchée ou fractionnée.

REPLACED BY
ART 34 AMDT.

09/936119
518 PCT/PTO 06 SEP 2001

WO 00/53009

PCT/FR00/00557

1

PESTICIDE AND/OR PLANT GROWTH REGULATING COMPOSITIONS

Description

The present invention relates to pesticide
5 and/or insecticide and/or plant growth regulating
compositions comprising specific dendrimers, said
compositions being, in particular, usable in the fields
of agriculture, and/or public health or domestic
hygiene, and to methods for treating and/or protecting
10 crops and/or for public health or domestic hygiene
using said compositions, and methods for preparing such
compositions, or specific dendrimers.

Many pesticide and/or insecticide and/or
plant growth regulating compositions are known, in
15 particular from French or European patents or patent
applications EP-869 712, FR-2 733 502, EP-854 676,
EP-851 729, EP-823 212, and the like.

The documents, French, European or
international patents or applications XP-002123803,
20 WO-88/01179, FR-2 734 268, FR-2 761 601, EP-765 357,
EP-736 059, EP 726 502 describe uses of dendrimers.

An object of the present invention is to
provide compositions comprising a dendrimer capable of
forming a gel combined with a pesticide and/or
25 insecticide and/or plant growth regulating active
substance and which can be used for agriculture and/or

for public health or domestic hygiene, said compositions being in the form of a gel.

An object of the present invention is to provide compositions based on dendrimers capable of
5 forming a gel and whose structure has two types of volume for insertion, in particular of an active substance.

An object of the present invention is to provide compositions based on dendrimers capable of
10 forming a gel and whose structure comprises inner cavities characteristic of the molecules of dendrimers themselves and spaces characteristic of the structure of the gel formed by said dendrimers.

An object of the present invention is to
15 provide compositions in which the active substance is partly located in the inner cavities of the dendrimers used and the remainder in the structure of the gel which said dendrimers form.

An additional object of the present invention
20 is to provide compositions in which at least half of the active substance is located in the structure of the gel formed by the dendrimers used.

An object of the present invention relates to dendrimers with enhanced capacity, in particular
25 dendrimers capable of forming a gel.

Another object of the present invention is to provide pulverulent compositions based on a dendrimer

capable of forming a gel and combined with one or more pesticide and/or insecticide and/or plant growth regulating active substances.

An object of the present invention is to
5 provide gelled insecticide compositions based on a dendrimer capable of forming a gel.

An object of the present invention is to provide gelled fungicide compositions based on a dendrimer capable of forming a gel.

10 An object of the present invention is to provide gelled herbicide compositions based on a dendrimer capable of forming a gel.

An object of the present invention is to provide gelled insecticide and/or plant growth
15 regulating compositions based on a dendrimer capable of forming a gel.

An additional object of the present invention is to provide a method for protecting and/or treating crops using the compositions according to the
20 invention.

Another object of the present invention is to provide compositions in pulverulent form which can be used in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene, it being possible for said
25 pulverulent compositions to be stored for long periods and in the absence of any precaution, without any substantial impairment of their characteristics.

An object of the present invention is also to provide methods of protection and/or treatment useful for public health or domestic hygiene and using the compositions of the invention, in particular the
5 insecticide compositions and/or compositions for regulating the development of insect and/or animal pests.

An additional object of the present invention is to provide insecticide and/or nematocide and/or
10 acaricide and/or rodenticide baits.

Said insecticide and/or nematocide and/or acaricide and/or rodenticide baits provided in the form of gelled compositions are also a subject of the present invention.

15 An additional object of the present invention is to provide compositions usable in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene and exhibiting enhanced stability over time, particularly during long periods of storage and thus to
20 allow the active substance used to retain all its efficacy.

Another object of the present invention is to provide compositions whose handling hazard is very substantially reduced by virtue of their gelled form.

25 An object of the present invention also relates to compositions in gelled form which are usable in the fields of agriculture and/or public health or

domestic hygiene and whose active substance is gradually released.

An additional object of the present invention relates to compositions in gelled form which are usable
5 in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene and whose active substance is released in a controlled manner.

Another object of the present invention is to provide compositions comprising, in addition to the
10 abovementioned advantages, an increased safety for users and/or for the environment, particularly compositions according to the invention using one or more toxic active substances.

Another object of the present invention is to
15 provide methods for preparing compositions in gelled form which are usable in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene.

Another object of the present invention is to provide specific dendrimers capable of forming a gel.

20

Compositions according to the invention

It has now been found that these objectives could be fully or partially achieved by means of the compositions according to the invention which are
25 usable in particular in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene. Said compositions according to the invention comprise

- an active substance which is usable in particular in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene;

- a dendrimer capable of forming a gel;

5 - an inorganic or organic liquid carrier.

For the present text, the expression 'active substance' is understood to mean any active substance which can be used for agriculture and/or public health or domestic hygiene, in particular any pesticide active
10 substance and/or any active substance for regulating the development of plants and/or insects or animal pests.

The invention also relates, and this will be presented in greater detail later, to compositions
15 according to the invention which comprise mixtures, associations, combinations or any other form of formulation of several of said active substances.

An essential aspect of the present invention consists in the use of specific dendrimers.

20 The term dendrimer denotes polymers whose spatial structure adopts an arborescent shape, and the use of a prefix borrowed from Greek and derived from the term *dendro* meaning tree, to denote this family of polymeric macromolecules having an arborescent
25 structure.

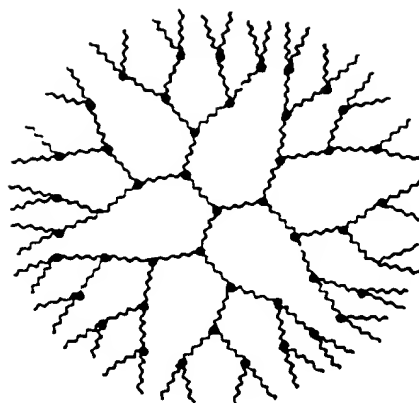
The dendrimers useful for the compositions according to the invention are more particularly

macromolecules whose arborescent structure extends in all directions from a central part.

Thus, the dendrimers used in the compositions according to the invention are macromolecules consisting of a central part, termed core of the dendrimer, and to which a series of branched chains, called dendrons, are linked.

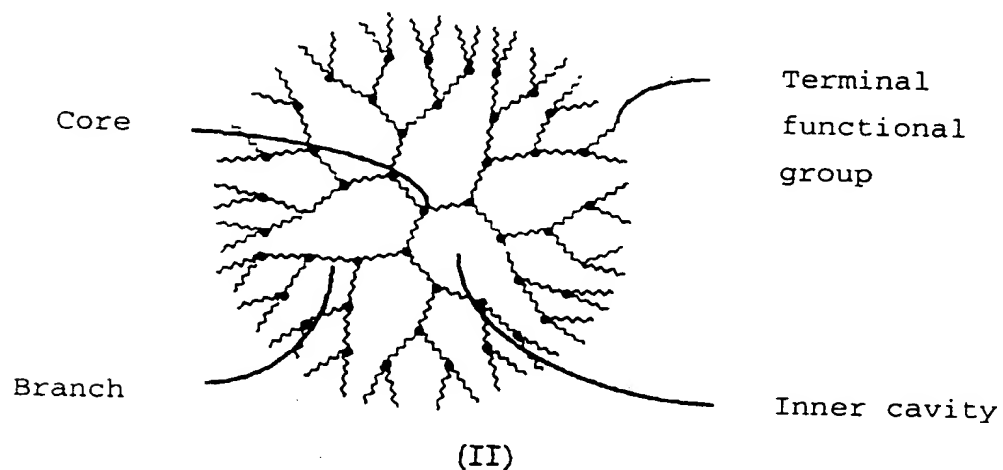
Figure (I) gives a schematic representation of the arborescent structure resembling that of the dendrimers of the compositions according to the invention. Said structure comprises

- a core, most often consisting of a polyfunctional chemical group capable of being linked to a plurality of branched chains or dendrons;
- 15 - branches, generally composed of linear or branched organic fragments, linked to each other and to the core, and arborescently organized;
- terminal chemical functional groups, that is to say constituting the peripheral end of said
- 20 branches;
- inner cavities inherently resulting from the branchings of said branches.



(I)

The schematic representation of Figure (II) presents Figure (I) supplemented with a legend, thus allowing a more precise illustration of the components which the arborescent structure, resembling that of the dendrimers of the invention, may comprise.



(II)

The organic core is therefore the central part of the dendrimers useful for the compositions according to the invention. It consists, in general, of

a chemical group, most often an organic, polyfunctional chemical group capable of being attached to multiple branched chains. The core of the dendrimers of the present invention is also characterized by a multiple
5 valency which corresponds to the number of dendrons to which it is capable of being attached. Details relating to the core of said dendrimers used in the compositions according to the invention will be given in the present text during the detailed description of said
10 dendrimers.

The dendrons of said dendrimers are branched organic chains linked to the core. Generally, said dendrons are series of said branched chains.

The terminal functional groups of the
15 dendrimers useful for the compositions according to the invention are chemical functional groups present at the ends of the dendrons; among the very many chemical functional groups which may constitute said terminal functional groups, there may be mentioned, for example,
20 the ammonium, amidinium, pyridinium, guanidinium or carboxylate functional groups or carboxylic acids. Said terminal functional groups usually confer on said dendrimers some of their characteristics, in particular the possibility of very many individual reactions at
25 the periphery.

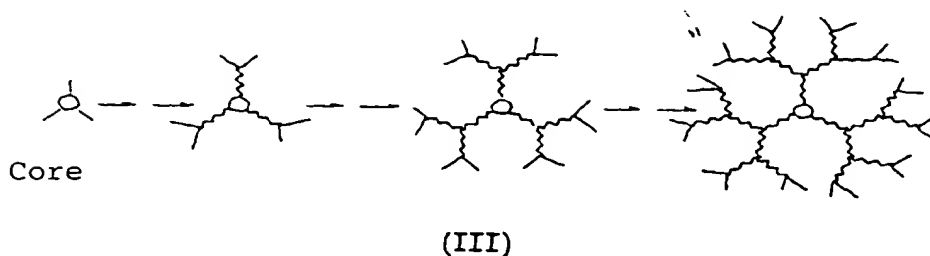
The inner cavities of the dendrimers used in the compositions according to the invention inherently

result from the existence of the branches of said dendrimers. Said inner cavities allow in particular the inclusion of a variety of substances within the arborescent structure of said dendrimers. However, the size and the accessibility of these inner cavities limits the inclusion of said substances to only molecules whose size and properties are compatible therewith.

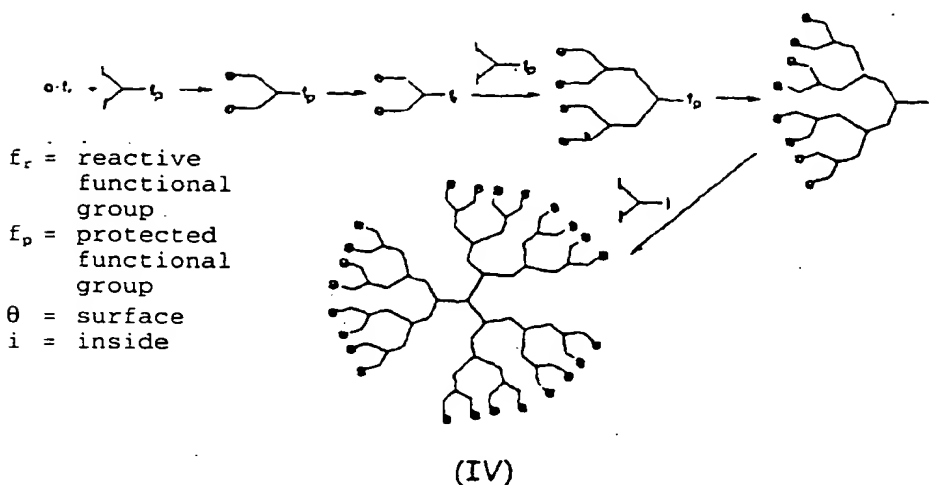
For the preparation of the dendrimers useful for the compositions of the present invention, there may be mentioned, mainly, two types of method of synthesis, divergent syntheses and convergent syntheses:

- in the divergent methods, the synthesis is carried out from the core to the periphery by grafting an increasingly large number of small molecules onto the surface of the dendrimer possessing multiple chemical functional groups, a representation of such a route of synthesis is given by scheme (III):
- in the convergent methods, the synthesis is carried out from the periphery toward the core by combining with each other increasingly larger molecules constantly having an available chemical functional group at the level of the core, a

representation of such a route of synthesis is given by scheme (IV).



5



In addition, using these modes of construction, all the joining points for the branches situated at a similar distance from the core of the dendrimers used for the compositions according to the invention can be defined as forming part of the same generation, each generation may then define, for said dendrimers, layers consisting of these joining points.

Moreover, this mode of constructing the dendrimers, by repetition of steps, is advantageous in that it can allow precise control, inter alia, of their molecular mass, of their size, of their shape and of
5 their capacity to react chemically.

Reference may be made to the various texts of the manual Les dendrimères by the ECRIN association, published in June 1998 by the publishers SACER, in which dendrimers are described.

10 The compositions according to the invention are characterized in that they comprise an active substance as defined above, a dendrimer capable of forming a gel and an inorganic or organic liquid carrier.

15 In addition and according to the needs or the nature of the disease to be treated, the weed plants, the insect and/or animal pests to be controlled, destroyed or eradicated, or according to the levels of infestation by these pests, or according to the
20 climatic and/or edaphic conditions, the compositions according to the invention may contain any other customary substances for the formulation of compositions useful in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene.

25 Among these compounds, there may be mentioned, by way of example, adjuvants, anticaking agents, colorants, thickeners, surfactants, antifoaming

compounds, detergents such as alkaline-earth metal salts, dispersants, alkalinizing agents such as bases, bonding agents, emulsifiers, oxidizing agents such as free radical scavengers or catalytic destroyers of hydroperoxides, anticorrosive agents or any other substance specific to a particular use of the compositions according to the invention such as, for example, attractants and/or food substances for the preparation of insecticide baits in particular.

More generally, the compositions according to the invention may comprise any solid or liquid additives corresponding to the usual formulation techniques which are acceptable for uses for agriculture and/or public health or domestic hygiene for example.

These additives may be present in the compositions according to the invention in quantities of between 0 and 50% by weight of said compositions.

Also according to the needs, the nature of the diseases to be treated, of the insect and/or animal pests and/or of the weed plants to be controlled, destroyed or eradicated, the levels of infestation of these pests, the climatic and/or edaphic conditions, the compositions according to the invention may contain one or more combined active substances of the type including fungicides and/or insecticides and/or acaricides and/or rodenticides and/or nematocides

and/or insect and/or animal pest repellents and/or agents regulating the development of plants and/or insects and/or one or more herbicide active substances.

In general, the pesticide and/or growth
5 regulating active substances which may enter into the formulation of the compositions according to the invention are those listed in any plant-protection manual, for example L'Index Phytosanitaire (published by the Technical Directorate of the Association de
10 Coordination Technique Agricole or A.C.T.A.) or The Pesticide Manual (by the British Crop Protection Council, edited by Clive Tomlin) or The Electronic Pesticide Manual version 1.1 (by the British Crop Protection Council, edited by Clive Tomlin).

15 Preferably, and among the fungicide active substances which may be used alone or in combination with other active substances, in particular pesticides, in the compositions according to the invention, there may be mentioned 2-phenylphenol; 8-hydroxyquinoline
20 sulfate; AC 382042; *Ampelomyces quisqualis*; Azaconazole; Azoxystrobin; *Bacillus subtilis*; Benalaxyl; Benomyl; Biphenyl; Bitertanol; Blastocidin-S; Bordeaux mixture; Borax; Bromuconazole; Bupirimate; Calboxin; calcium polysulfide; Captafol; Captan;
25 Carbendazim; Carpropanmid (KTU 3616); CGA 279202; Chinomethionat; Chlorothalonil; Chlozolate; copper hydroxide; copper naphthenate; copper oxychloride;

- copper sulfate; cuprous oxide; Cymoxanil;
Cyproconazole; Cyprodinil; Dazomet; Debacarb;
Dichlofluanid; Dichlomezine; Dichlorophen; Diclocymet;
Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Difenzoquat;
5 Difenzoquat metilsulfate; Diflumetorim; Dimethirimol;
Dimethomorph; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinobuton;
Dinocap; diphnenylamine; Dithianon; Dodemorph;
Dodemorph acetate; Dodine; Dodine free base;
Edifenphos; Epoxiconazole (BAS 480F); Ethasulfocarb;
10 Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone;
Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfin; Fenfuram; Fenhexamid;
Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Fentin
acetate; Fentin hydroxide; Ferbam; Ferimzone;
Fluazinam; Fludioxonil; Fluoroimide; Fluquinconazole;
15 Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol;
Folpet; formaldehyde; Fosetyl; Fosetyl-aluminum;
Fuberidazole; Furalaxyl; Fusarium oxysporum;
Gliocladium virens; Guazatine; Guazatine acetates; GY-
81; hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol;
20 ICIA0858; IKF-916; Imazalil; Imazalil sulfate;
Imibenconazole; Iminoctadine; Iminoctadine triacetate;
Iminoctadine tris[Albesilate]; Ipconazole; Iprobenfos;
Iprodione; Iprovalicarb; Kasugamycin; Kasugamycin
hydrochloride hydrate; Kresoxim-methyl; Mancopper;
25 Mancozeb; Maneb; Mepanipyrim; Mepronil; mercuric
chloride; mercuric oxide; mercurous chloride;
Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metam; Metam-sodium;

Metconazole; Methasulfocarb; methyl isothiocyanate;
Metiram; Metominostrobin (SSF-126); MON65500;
Myclobutanil; Nabam; naphthenic acid; Natamycin;
nickel bis(dimethyldithiocarbamate); Nitrothal-
5 isopropyl; Nuarimol; Ocithilinone; Ofurace; oleic acid
(fatty acids); Oxadixyl; Oxine-copper; Oxycarboxin;
Penconazole; Pencycuron; Pentachlorophenol;
pentachlorophenyl laurate; Perfurazoate; phenylmercury
acetate; Phlebiopsis gigantea; Phthalide; Piperalin;
10 polyoxin B; polyoxins; Polyoxorim; potassium
hydroxyquinoline sulfate; Probenazole; Prochloraz;
Procymidone; Propamocarb; Propamocarb Hydrochloride;
Propiconazole; Propineb; Pyrazophos; Pyributicarb;
Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Quinoxifen;
15 Quintozene; RH-7281; sec-butylamine; sodium 2-
phenylphenoxide; sodium pentachlorophenoxide;
Spiroxamine (KWG 4168); Streptomyces griseoviridis;
sulfur; tar oils; Tebuconazole; Tecnazene;
Tetraconazole; Thiabendazole; Thifluzamide;
20 Thiophanate-methyl; Thiram; Tolclofos-methyl;
Tolylfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazoxide;
Trichoderma harzianum; Tricyclazole; Tridemorph;
Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Validamycin;
vinclozolin; zinc naphthenate; Zineb; Ziram; the
25 compounds having the chemical name methyl (E,E)-2-(2-
(1-(1-(2-pyridyl)propyloxyimino)-1-

cyclopropylmethyloxymethyl)phenyl)-3-ethoxypropenoate and 3-(3,5-dichlorophenyl)-4-chloropyrazole.

Among the insecticide, acaricide and nematocide active substances which may be used alone or in combination with other active substances, in particular pesticides, in the compositions according to the invention, there may be mentioned Abamectin; Acephate; Acetamiprid; oleic acid; Acrinathrin; Aldicarb; Alanycarb; Allethrin [(1R) isomers];
10 α -Cypermethrin; Amitraz; Avermectin B1 and its derivatives, Azadirachtin; Azamethiphos; Azinphos-ethyl; Azinphosmethyl; Bacillus thurigiensi; Bendiocarb; Benfuracarb; Bensultap; β -cyfluthrin; β -cypermethrin; Bifenazate; Bifenthrin; Bioallethrin;
15 Bioallethrin (S-cyclopentenyl isomer); Bioresmethrin; Borax; Buprofezin; Butocarboxim; Butoxycarboxim; piperonyl butoxide; Cadusafos; Carbaryl; Carbofuran; Carbosulfan; Cartap; Cartap hydrochloride; Chordane; Chlorethoxyfos; Chlorfenapyr; Chlorfenvinphos;
20 Chlorfluazuron; Chlormephos; Chloropicrin; Chlorpyrifos; Chlorpyrifos-methyl; mercurous chloride; Coumaphos; Cryolite; Cryomazine; Cyanophos; calcium cyanide; sodium cyanide; Cycloprothrin; Cyfluthrin; Cyhalothrin; cypermethrin; cyphenothrin [(1R) transisomers]; Dazomet; DDT; Deltamethrin; Demeton-S-methyl; Diafenthiuron; Diazinon; ethylene dibromide; ethylene dichloride; Dichlorvos; Dicofol; Dicrotophos;

Diflubenzuron; Dimethoate; Dimethylvinphos; Diofenolan;
Disulfoton; DNOC; DPX-JW062 and DP; Empenthrin
[(EZ)-(1R) isomers]; Endosulfan; ENT 8184; EPN;
Esfenvalerate; Ethiofencarb; Ethion; Ethiprole having
5 the chemical name 5-amino-3-cyano-1-(2,6-dichloro-4-
trifluoromethylphenyl)-4-ethylsulfinylpyrazole;
Ethoprophos; Etofenprox; Etoxazole; Etrimfos; Famphur;
Fenamiphos; Fenitrothion; Fenobucarb; Fenoxycarb;
Fenpropathrin; Fenthion; Fenvalerate; Fipronil and the
10 compounds of the arylpyrazole family; Flucycloxuron;
Flucythrinate; Flufenoxuron; Flufenprox; Flumethrin;
Fluofenprox; sodium fluoride; sulfuric fluoride;
Fonofos; Formetanate; Formetanate hydrochloride;
Formothion; Furathiocarb; Gamma-HCH; GY-81;
15 Halofenozide; Heptachlor; Heptenophos; Hexaflumuron;
sodium hexafluorosilicate; tar oils; petroleum oils;
Hydramethylnon; hydrogen cyanide; Hydroprene;
Imidacloprid; Imiprothrin; Indoxacarb; Isazofos;
Isofenphos; Isoprocarb; Methyl isothiocyanal;
20 Isoxathion; lambda-Cyhalothrin; pentachlorophenyl
laurate; Lufenuron; Malathion; MB-599; Mecarbam;
Methacrifos; Methamidophos; Methidathion; Methiocarb;
Methomyl; Methoprene; Methoxychlor; Metolcarb;
Mevinphos; Milbemectin and its derivatives;
25 Monocrotophos; Naled; nicotine; Nitenpyram; Nithiazine;
Novaluron; Omethoate; Oxamyl; Oxydemeton-methyl;
Paecilomyces fumosoroseus; Parathion; Parathion-methyl;

pentachlorophenol; sodium pentachlorophenoxide;
Permethrin; Penothrin [(1R)-trans-isomers]; Phenthoate;
Phorate; Phosalone; Phosmet; Phosphamidon; phosphine;
aluminum phosphide; magnesium phosphide; zinc
5 phosphide; Phoxim; Pirimicarb; Pirimiphos-ethyl;
Pirimiphos-methyl; calcium polysulfide; Prallethrin;
Profenfos; Propaphos; Propetamphos; Propoxur;
Prothiofos; Pyraclofos; pyrethrins (chrysanthemates,
pyrethrates, pyrethrum; Pyretrozine; Pyridaben;
10 Pyridaphenthion; Pyrimidifen; Pyriproxyfen; Quinalphos;
Resmethrin; RH-2485; Rotenone; RU 15525; Silafluofen;
Sulcofuron-sodium; Sulfotep; sulfuramide; Sulprofos;
Ta-fluvalinate; Tebufenozide; Tebupirimfos;
Teflubenzuron; Tefluthrin; Temephos; Terbufos;
15 Tetrachlorvinphos; Tetramethrin; Tetramethrin [(IR)
isomers]; β -cypermethrin; Thiametoxam; Thiocyclam;
Thiocyclam hydrogen oxalate; Thiodicarb; Thiofanox;
Thiometon; Tralomethrin; Transfluthrin; Triazamate;
Triazophos; Trichlorfon; Triflumuron; Trimethacarb;
20 Vamidothion; XDE-105; XMC; Xylylcarb; Zeta-
cypermethrin; ZXI 8901; the compound whose chemical
name is 3-acetyl-5-amino-1-[2,6-dichloro-4-
(trifluoromethyl)phenyl]-2-methylsulfinylpyrazole.

Among the herbicide active substances which
25 may be used alone or in combination with other active
substances, in particular pesticides, in the
compositions according to the invention, there may be

mentioned 2,3,6-TBA; 2,4-D; 2,4-D-2-ethylhexyl; 2,4-DB;
2,4-DB-butyl; 2,4-DB-dimethylammonium; 2,4-DB-isooctyl;
2,4-DB-potassium; 2,4-DB-sodium; 2,4-D-butotyl (2,4-D-
Butotyl (2,4-D Butoxyethyl Ester)); 2,4-D-butyl; 2,4-D-
5 dimethylammonium; 2,4-D-Diolamine; 2,4-D-isooctyl; 2,4-
D-isopropyl; 2,4-D-sodium; 2,4-D-trolamine; Acetochlor;
Acifluorfen; Acifluorfen-sodium; Aclonifen; Acrolein;
AKH-7088; Alachlor; Alloxymid; Alloxymid-sodium;
Ametryn; Amidosulfuron; Amitrole; ammonium sulfamate;
10 Anilofos; Asulam; Asulam-sodium; Atrazine; Azafenidin;
Azimsulfuron; Benazolin; Benazolin-ethyl; Benfluralin;
Benfuresate; Benoxacor; Bensulfuron; Bensulfuron-
methyl; Bensulide; Bentazone; Bentazone-sodium;
Benofenap; Bifenox; Bilanofos; Bilanafos-sodium;
15 Bispyribac-sodium; Borax; Bromacil; Bromobutide;
Bromofenoxim; Bromoxynil; Bromoxynil-heptanoate;
Bromoxynil-octanoate; Bromoxynil-potassium, Butachlor;
Butamifos; Butralin; Butroxydim; butylate; Cafenstrole;
Carbetamide; Carfentrazone-ethyl; Chlomethoxyfen;
20 Chloramben; Chlorbromuron; Chloridazon; Chlorimuron;
Chlorimuron-ethyl; Chloroacetic Acid; Chlorotoluron;
Chlorpropham; Chlorsulfuron; Chlorthal; Chlorthal-
dimethyl; Chlorthiamid; Cinmethylin; Cinosulfuron;
Clethodim; Clodinafop; Clodinafop-Propargyl; Clomazone;
25 Clomeprop; Clopyralid; Clopyralid-Olamine;
Cloquintocet; Cloquintocet-Mexyl; Chloransulam-methyl;
CPA; CPA-dimethylammonium; CPA-isooctyl; CPA-thioethyl;

- Cyanamide; Cyanazine; Cycloate; Cyclosulfamuron;
Cycloxydim; Cyhalofop-butyl; Daimuron; Dalapon;
Dalapon-sodium; Dazomet; Desmeduipham; Desmetryn;
Dicamba; Dicamba-dimethylammonium; Dicamba-potassium;
5 Dicamba-sodium; Dicamba-trolamine; Dichlobenil;
Dichlormid; Dichlorprop; Dichlorprop-butotyl
(Dichlorprop-butotyl (Dichlorpropbutoxyethyl ester));
Dichlorprop-dimethylammonium; Dichlorprop-isooctyl;
Dichlorprop-P; Dichlorprop-potassium; Diclofop;
10 Diclofop-methyl; Difenzoquat; Difenzoquat metilsulfate;
Diflufenican; Diflufenzopyr (BAS 654 00 H); Dimefuron;
Dimepiperate; Dimethachlor; Dimethametryn;
Dimethenamid; Dimethipin; dimethylarsinic acid;
Dinitramine; Dinoterb; Dinoterb acetate; Dinoterb-
15 ammonium; Dinoterb-diolamine; Diphenamid; Diquat;
Diquat dibromide; Dithiopyr; Diuron; DNOC; DSMA;
Endothal; EPTC; Esprocarb; Ethalfluralin;
Ethametsulfuron-methyl; Ethofumesate; Ethoxysulfuron;
Etobenzanid; Fenchlorazole-ethyl; Fenclorim;
20 Fenoxaprop-P; Fenoxaprop-P-ethyl; Fenuron; Fenuron-TCA;
Ferrous Sulfate; Flamprop-M; Flamprop-M-Isopropyl;
Flamprop-M-methyl; Flazasulfuron; Fluazifop; Fluazifop-
butyl; Fluazifop-P; Fluazifop-P-butyl; Fluazolate;
Fluchloralin; Flufenacet (BAS FOE 5043); Flumetsulam;
25 Flumiclorac; Flumiclorac-Pentyl; Flumioxazin;
Fluometuron; Fluoroglycofen; Fluroglycofen-ethyl;
Flupaxam; Flupoxam; Flupropanate; Flupropanate-sodium;

- Flupyr-sulfuron-methyl-sodium; Flurazole; Flurenol;
Flurenol-butyl; Fluridone; Flurochloridone; Fluroxypyr;
Fluroxypyr-2-Butoxy-1-methylethyl; Fluroxypyr-methyl;
Flurtamone; Fluthioacet-methyl; Fluxofenim; Fomesafen;
5 Fomesafen-sodium; Fosamine; Fosamine-ammonium;
Furilazole; Glyphosate; Glufosinate; Glufosinate-
ammonium; Glyphosate-ammonium; Glyphosate-
isopropylammonium; Glyphosate-sodium; Glyphosate-
trimesium; Halosulfuron; Halosulfuron-methyl;
10 Haloxyfop; Haloxyfop-P-methyl; Haloxyfop-etotyl;
Haloxypyr-methyl; Hexazinone; Hilanafos; Imazaquin;
Imazamethabenz; Imazamox; Imazapyr; Imazapyr-
isopropylammonium; Imazaquin; Imazaquin-ammonium;
Imazamethabenz-methyl; Imazethapyr; Imazethapyr-
15 ammonium; Imazosulfuron; Imizapic (AC 263,222);
Indanofan; Ioxynil; Ioxynil octanoate; Ioxynil-sodium;
Isoproturon; Isouron; Isoxaben; Isoxaflutole; Lactofen;
Laxynil octanoate; Laxynil-sodium; Lenacil; Linuron;
MCPA; MCPA-butotyl; MCPA-dimethylammonium; MCPA-
20 isooctyl; MCPA-potassium; MCPA-sodium; MCPA-thioethyl;
MCPB; MCPB-ethyl; MCPB-sodium; Mecoprop; Mecoprop-P;
Mefenacet; Mefenpyr-diethyl; Mefluidide; Mesulfuron-
methyl; Metam; Metamitron; Metam-sodium; Metezachlor;
Methabenzthiazuron; methyl isothiocyanate;
25 methylarsonic acid; Methyldymron; Metobenzuron;
Metobromuron; Metolachlor; Metosulam; Metoxuron;
Metribuzin; Metsulfuron; Molinate; Monolinuron; MPB-

- sodium; MSMA; Napropamide; Naptalam; Naptalam-sodium;
Neburon; Nicosulfuron; nonanoic acid; Norflurazon;
oleic acid (fatty acids); Orbencarb; Oryzalin;
Oxabetrinil; Oxadiargyl; Oxasulfuron; Oxodiazon;
5 Oxyfluorfen; Paraquat; Paraquat Dichloride; Pebulate;
Pendimethalin; Pentachlorophenol; Pentachlorophenyl
Laurate; Pentanochlor; Pentoxazone; petroleum oils;
Phenmedipham; Picloram; Picloram-potassium; Piperophos;
Pretilachlor; Primisulfuron; Primisulfuron-methyl;
10 Prodiamine; Prometon; Prometryn; Propachlor; Propanil;
Propaquizafop; Propazine; Propham; Propisochlor;
Propyzamide; Prosulfocarb; Prosulfuron; Pyraflufen-
ethyl; Pyrazasulfuron; Pyrazolynate; Pyrazosulfuron-
ethyl; Pyrazoxyfen; Pyribenzoxim; Pyributicarb;
15 Pyridate; Pyriminobac-methyl; Pyriothiobac-sodium;
Quinclorac; Quinmerac; Quinofolamine; Quizalofop;
Quizalofop-ethyl; Quizalofop-P; Quizalofop-P-ethyl;
Quizalofop-P-Tefuryl; Rimsulfuron; Sethoxydim; Siduron;
Simazine; Simetryn; sodium chlorate; sodium
20 chloroacetate; sodium pentachlorophenoxide; sodium-
Dimethylarsinate; Sulcotrione; Sulfentrazone;
Sulfometuron; Sulfometuron-methyl; Sulfosulfuron;
Sulfuric acid; tars; TCA-sodium; Tebutam; Tebuthiuron;
Tepaluxydim (BAS 620H); Terbacil; Terbumeton;
25 Terbutylazine; Terbutryn; Thenylchlor; Thiazopyr;
Thifensulfuron; Thifensulfuron-methyl; Thiobencarb;
Tiocarbazil; Tralkoxydim; triallate; Triasulfuron;

Triaziflam; Tribenuron; Tribenuron-methyl; Tribenuron-methyl; trichloroacetic acid; Triclopyr; Triclopyr-butotyl; Triclopyr-triethylammonium; Trietazine; Trifluralin; Triflusulfuron; Triflusulfuron-methyl;
5 Vernolate; YRC 2388.

In the compositions according to the invention, the active substance(s) may be provided in various physical forms, in particular in solid form, or in liquid or semiliquid form.

10 The active substance(s) of the compositions according to the invention is (are) provided in quantities of between 0.5 and 99.99%, preferably between 5 and 70% by weight of said compositions.

The dendrimers used in the compositions
15 according to the invention, also called dendrimers according to the invention, are dendrimers capable of forming a gel.

An advantageous method for knowing if a particular dendrimer is capable of forming a gel
20 consists in mixing, at a temperature of about 65°C, said dendrimer with water in the respective proportions by weight of 1.5/98.5; the mixture forms a gel within the meaning of the present invention if, after 48 hours, the product obtained does not flow when it is
25 placed, in the form of a cubic mass, on a flat surface.

According to another method which makes it possible to know if a particular dendrimer is capable

of forming a gel of high quality which is particularly advantageous for the invention, said dendrimer is mixed, at room temperature, with water in the respective proportions by weight of 1/1; the mixture
5 forms a gel within the meaning of the present invention if, after two weeks, the product obtained does not flow when it is placed, in the form of a cubic mass, on a flat surface.

Another particularly advantageous method for
10 determining if a particular dendrimer is capable of forming a gel may consist in proceeding as follows: the particular dendrimer is mixed with water, preferably solubilized in water, in the respective proportions by weight of 1.8/98.2, at a temperature which may be
15 between 40 and 65°C, and then this mixture is heated for 4 weeks at a temperature of about 60-65°C, to give a gelled product which does not flow when it is placed, in the form of a cubic mass, on a flat surface.

According to another aspect of the invention,
20 the gels which are capable of being formed by the particular dendrimer useful for the composition according to the invention are colloids with a substantially continuous phase and which give a jelly type viscous product; this may also include a dispersed
25 system consisting, for example, of a high-molecular weight compound or an aggregate of molecules of dendrimers useful for the compositions according to the

invention, in intimate association with an inorganic or organic liquid carrier.

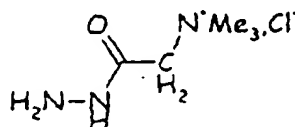
According to a preferred variant of the invention, the gels which the dendrimers for the
5 invention are capable of forming have a *Brookfield*-type viscosity of between 400 and 10 000 centipoises, more preferably between 800 and 5 0000 centipoises.

The dendrimers according to the invention and which are therefore the dendrimers capable of forming a
10 gel may be in particular neutral dendrimers or dendrimers of the ionic type, either of the anionic or cationic type.

As dendrimers useful according to the invention which are neutral, there may be mentioned
15 those whose terminal functional groups mainly consist of groups of the carboxylic acid type and/or of the phosphonic type and/or of the sulfonic, sulfonate or sulfate type and/or of the amine type.

As dendrimers useful according to the invention and which are of the ionic type, there may be
20 advantageously mentioned the dendrimers whose terminal functional groups essentially comprise groups chosen from carboxylate and/or sulfonium and/or phosphonium and/or amidinium and/or guanidinium and/or ammonium
25 groups, for example groups of the secondary, tertiary or quaternary ammonium type, most particularly groups of the pyridinium type.

As dendrimers useful for the compositions according to the invention and which are most particularly advantageous, there may be mentioned particular dendrimers whose terminal functional groups essentially comprise radicals derived from groups of the N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-trialkylammonium halide type, among which groups there may be mentioned, by way of example, N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-tri-(n-propyl)ammonium chloride called Girard PR reagent or N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-trimethylammonium chloride represented by Figure (V) below and which will be called Girard T reagent for the remainder of the present text; likewise there may be mentioned N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-pyridinium chloride called Girard P reagent for the remainder of the present text.



(V)

Said terminal functional groups of the dendrimers according to the invention are generally attached to the ends of the branched chains which the branches of said dendrimers constitute, either directly

or by means of an organic chemical reagent called connecting member for the present disclosure.

Said connecting member of the dendrimers of the invention is most often composed of a hydrocarbon radical containing from 2 to 50 carbon atoms, preferably from 4 to 20 carbon atoms, it being possible for said radical to be saturated or unsaturated and/or linear or branched and/or substituted or unsubstituted.

Said connecting member may also be composed of a hydrocarbon radical as defined above and containing, in addition to carbon atoms, one or more heteroatoms, in particular oxygen, sulfur, nitrogen, phosphorus, halogens or any other element useful for conferring on the dendrimers according to the invention properties characterizing them, in particular their chemical reactivity and/or their capacity to form a gel within the meaning of the present invention.

As connecting members useful for the dendrimers used in the compositions according to the invention, there may be mentioned groups of the type including alkyl, aryl, alkoxyalkyl, alkoxyaryl, alkylhydrazinoyl, arylhydrazinoyl, carboxyalkyl-hydrazido and in particular carboxymethyl-hydrazido, cyanoalkyl, allyl, propargyl, halocycloalkyl, haloalkoxyalkyl, alkylthioalkyl, haloalkylthioalkyl, aminoalkyl, N-alkylaminoalkyl, N,N-dialkylaminoalkyl, acylaminoalkyl, arylalkyl, phenyliminoalkyl, iminoaryl,

- imidoalkyl, amidoaryl, phosphoalkyl, phosphoryl,
thiophosphoryl, phosphoraminoalkyl, phosphoraminoaryl,
phosphoriminoalkyl, phosphoriminoaryl,
phosphorimidoalkyl, phosphorimidoaryl, hydrazinoalkyl,
5 hydrazinoaryl, allylidenealkylhydrazynoyl,
allylidenearylhydrazinoyl, epoxybenzylidene,
dialkylphosphorimidoyl, diarylphosphorimidoyl,
thioimidophosphoryl, thio-N-alkylazophosphoryl, thio-N-
arylazophosphoryl optionally substituted with one or
10 more groups chosen from the groups of the type
including hydroxyl, mercapto, nitro, thiocyanate,
azido, cyano, pentafluorosulfonyl, alkyl, aryl,
haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio,
haloalkylthio, alkoxyalkyl, haloalkoxyalkyl,
15 alkylthioalkyl, haloalkylthioalkyl, cyanoalkyl,
cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyl,
haloalkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl and
alkoxysulfonyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl,
alkenyloxy, alkynyloxy, alkenylthio, alkynylthio,
20 amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino,
hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl,
N,N-dialkylcarbamoyl, alkoxycarbonyl, acyl.

Preferably, the dendrimers used in the
compositions according to the invention carry bonds
25 between atoms from group fifteen of the periodic table
of chemical elements, said group fifteen having
nitrogen as the first element and bismuth as the last

element. More preferably, said dendrimers carry bonds between phosphorus atoms and nitrogen atoms.

These bonds between atoms from group fifteen of the periodic table of chemical elements may be present in the dendrimers useful for the compositions according to the invention in quantities ranging from a few units to several thousands, or even several tens of thousands because of the large size which said dendrimers may have, for example the number of said bonds may be between 2 and 80 000, preferably between 20 and 20 000.

As defined above, the organic core of the dendrimers useful for the compositions according to the invention most often consists of a polyfunctional organic chemical group capable of being attached to multiple branched chains.

Said core may also be characterized by a multiple valency which corresponds to the number of dendrons to which it is capable of being directly attached so as to form a so-called first generation dendrimer.

Preferably, the core of the dendrimers according to the invention possesses a valency of between 2 and 20, preferably of between 3 and 10. Thus, the so-called first generation dendrimers according to the invention may be attached to a number of dendrons which may be up to 20, preferably up to 10.

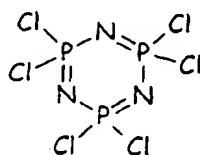
Most often, the core of the dendrimers according to the invention is composed of a radical or of a chemical group which is complex to a greater or lesser degree; this may include a hydrocarbon radical
5 in general containing from 1 to 30 atoms and said hydrocarbon radical may be linear, branched or cyclic or even polycyclic and/or saturated or unsaturated and/or substituted or unsubstituted.

The core of the dendrimers used in
10 compositions according to the invention is usually composed of a hydrocarbon radical containing one or more heteroatoms, in particular oxygen, sulfur, nitrogen, phosphorus or halogens, in particular chlorine. Where appropriate and in the preferred
15 manner, the core of the dendrimers according to the invention contains up to 100%, as number of atoms, of said heteroatoms.

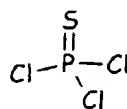
As examples of compounds which are precursors of heteroatom radicals useful as core for the
20 dendrimers according to the invention, there may be mentioned hexachlorocyclotriphosphazene or trichlorothiophosphane; a representation of the chemical structure of these two compounds is given below by Figures (VI) and (VII).

25 The expression precursor compounds is understood to mean compounds which may precede the

formation or the preparation of radicals useful as core for the dendrimers according to the invention.



(VI)



(VII)

5

As defined above, the branches or dendrons of the dendrimers according to the invention most often consist of branched organic chains linked to the core of said dendrimers.

10 Said branched organic chains are usually composed of hydrocarbon radicals which are complex to a greater or lesser degree, said hydrocarbon radicals may also comprise a number of heteroatoms such as oxygen, sulfur, nitrogen, phosphorus or halogens, in particular
15 chlorine.

In general, said dendrons are series of said branched chains; in other words, the dendrimers according to the invention most often possess dendrons which are composed of branched chains containing
20 chemical motifs which are in part identical or similar to each other.

As the dendrimers according to the invention may possess a large number of dendrons, the number of said identical or similar chemical motifs is highly

variable. Usually, the dendrimers according to the invention possess dendrons which are composed of series of branched chains containing chemical motifs among which 10%, preferably 20%, of the total number of
5 chemical motifs are identical or similar to each other. In other words, the dendrons of the dendrimers according to the invention may be composed of chemical units of which 9/10, preferably 4/5, are different from each other.

10 Said chemical motifs which compose the dendrons of the dendrimers used for the compositions according to the invention may, for example, be chosen from the groups of the type including alkyl, aryl, alkoxyalkyl, alkoxyaryl, alkylhydrazinoyl,
15 arylhydrazinoyl, carboxyalkyl-hydrazido and in particular carboxymethyl-hydrazido, cyanoalkyl, allyl, propargyl, halocycloalkyl, haloalkoxyalkyl, alkylthioalkyl, haloalkylthioalkyl, aminoalkyl, N-alkylaminoalkyl, N,N-dialkylaminoalkyl, acylaminoalkyl,
20 arylalkyl, phenyliminoalkyl, iminoaryl, imidoalkyl, amidoaryl, phosphoalkyl, phosphoryl, thiophosphoryl, phosphoraminoalkyl, phosphoraminoaryl, phosphoriminoalkyl, phosphoriminoaryl, phosphorimidoalkyl, phosphorimidoaryl, hydrazinoalkyl,
25 hydrazinoaryl, allylidenealkylhydrazynoyl, allylidenearylhydrazinoyl, epoxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyl, diarylphosphorimidoyl,

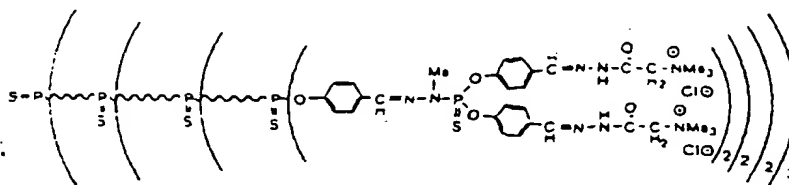
thioimidophosphoryl, thio-N-alkylazophosphoryl, thio-N-arylazophosphoryl optionally substituted with one or more groups chosen from the groups of the type including hydroxyl, mercapto, nitro, thiocyanate, azido, cyano, pentafluorosulfonyl, alkyl, aryl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyl, haloalkoxyalkyl, alkylthioalkyl, haloalkylthioalkyl, cyanoalkyl, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyl, haloalkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl and alkoxy sulfonyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl, alkenyloxy, alkynyloxy, alkenylthio, alkynylthio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl, N,N-dialkylcarbamoyl, alkoxycarbonyl, acyl.

In addition to the core, the dendrons and the terminal functional groups, the dendrimers used in compositions according to the invention comprise inner cavities inherently resulting from the existence of branches characteristic of the spatial structure of said dendrimers.

Said inner cavities may in particular allow the inclusion of a variety of substances within the arborescent structure of said dendrimers. However, the size and the accessibility of these inner cavities limits the inclusion of said substances to only

molecules whose size and properties are compatible therewith.

By way of purely illustrative example, Figure (VIII) below gives a representation of such a
5 dendrimer.



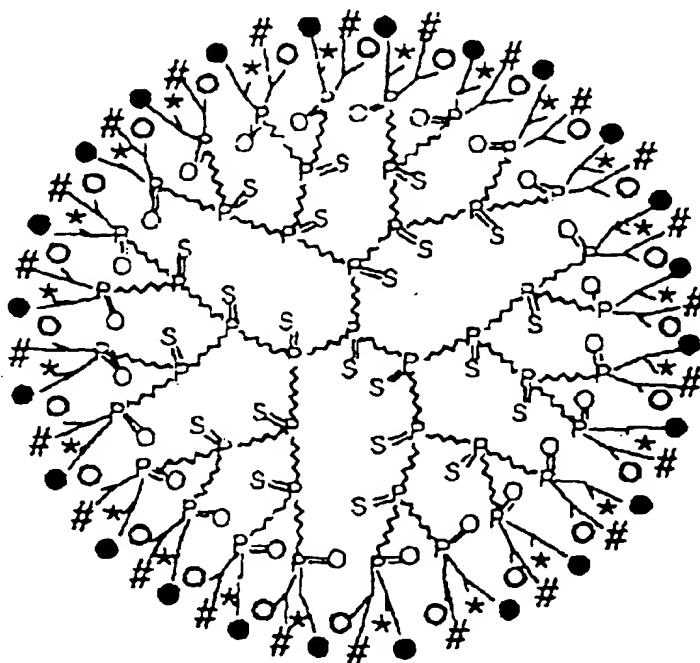
(VIII)

Moreover and by virtue of the variety and
10 number of terminal functional groups which the dendrimers used in the compositions according to the invention may comprise, said dendrimers may be described as being multiplurifunctionalized.

Thus, multiplurifunctionalized describes a
15 dendrimer used in the compositions according to the invention which carries, at its periphery, several terminal functional groups of different chemical types, hence the prefix pluri, and in which the plurality of said chemical functional groups is repeated because of
20 the multiple functional groups of said dendrimer, hence the prefix multi.

A symbolic representation of such a multiplurifunctionalized, more precisely multitetrafunctionalized, dendrimer which may be used

in the compositions according to the invention is given below by Figure (IX) in which the symbols \odot , \ominus , \star and $\#$ represent terminal functional groups of four different chemical types and the broken lines represent the dendrons of the dendrimer represented.



(IX)

The gels formed by the dendrimers useful for the compositions according to the invention have the characteristic feature of being able to comprise, in their structure, volumes for insertion, for example of active substance, of two types:

- the inner cavities characteristic of the branched structure of the dendrimers themselves;

- the so-called interstitial spaces derived from the three-dimensional structure of said gels which said dendrimers can form.

In other words, the inner cavities are in the
5 dendrimers used in the compositions according to the invention while the interstitial spaces are outside the arborescent structure of said dendrimers.

Said inner cavities of the dendrimers according to the invention have sizes generally of
10 between 0.001 and 30 nm³, preferably between 0.01 and 10 nm³. The unit of measurement which makes it possible to assess the size of these volumes corresponds to the volume of a cube 1 nm (nanometer) along the side.

The so-called interstitial spaces of the gels
15 which the dendrimers useful for the compositions according to the invention may form have sizes in general of between 0.0005 and 50 μm³, preferably between 0.001 and 20 μm³. The unit of measurement which makes it possible to assess the size of these volumes
20 corresponds to the volume of a cube 1 μm (micrometer or micron) along the side.

The dendrimers used in compositions according to the invention are generally contained in compositions according to the invention in quantities
25 of between 0.01 and 99.5%, preferably between 0.1 and 60%, by weight of said compositions.

The invention further relates to compositions which can be used in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene and which contain dendrimers according to the invention and one or more
5 active substances located as a whole or in part in the interstitial spaces of said dendrimers and, for the remainder, integrated into the inner cavities of said dendrimers.

The compositions according to the invention
10 which are particularly advantageous are those in which at least half of the active substance is contained in the interstitial spaces of the gels formed by the dendrimers according to the invention.

This characteristic of the compositions
15 according to the invention of being able to integrate part of the active substance into the said interstitial spaces, that is to say into the structure of the gels which the dendrimers used may form, is particularly advantageous when the size of said active substance
20 make its location within the inner cavities of said dendrimers difficult or even impossible.

The invention therefore relates to compositions as described above, but also compositions according to the invention comprising several active
25 substances, in particular several active substances which can be used in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene, in particular

several pesticide active substances and/or several insecticide and/or plant growth regulating active substances.

The compositions according to the invention associating or combining several of said active substances are of special interest when said compositions allow the use of several active substances possessing complementary activity spectra or when said active substances possess properties such that their association or combination may allow substantial improvement in the respective action of each of these active substances or may allow a reduction in the respective quantity of each active substance used, the latter quality being particularly important for easily understandable ecological reasons.

Thus, a most special advantage of the compositions according to the invention may consist in the possibility of associating or combining several active substances, in particular in the possibility of associating or combining one or more substances of the type including insecticides and/or acaricides and/or rodenticides and/or nematocides and/or insects and/or animal pest repellents with one or more attractants for said insects or animal pests.

In addition to one or more active substances as defined above and one or more dendrimers capable of forming a gel, the compositions according to the

invention comprise an inorganic or organic liquid carrier.

For the disclosure of the present invention, the expression inorganic or organic liquid carrier is most often understood to mean both a solvent used alone and an association of several solvents. Such an association then consisting of a solvent and one or more co-solvents miscible with each other or not.

As solvents used in the compositions according to the invention, water and/or organic solvents may be used.

When water is used as solvent in the compositions according to the invention, the values of its pH may either correspond to a basic medium or to an acidic medium, for example depending on the type of dendrimer used.

The organic solvents optionally used for the compositions used according to the invention are protic or aprotic organic solvents.

Among the organic solvents used for the compositions according to the invention, polar organic solvents are preferred, said organic solvents are advantageously chosen from glycerol, ethanol, acetonitrile, tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, N-methylpyrrolidone or cyclohexanone.

For the compositions according to the invention, the quantity of solvent may vary from 0 to 99% by weight of said compositions.

For the compositions according to the invention which use a solvent and one or more co-solvents, the relative quantities of these so-called solvents and co-solvents vary in proportions of the solvent/co-solvent ratio ranging from 95/5 to 50/50.

According to a particularly advantageous embodiment, the compositions according to the invention are capable of releasing gradually and/or in a controlled manner all or some of the active substance usable in particular in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene which they contain.

Very advantageously, these compositions according to the invention are capable of releasing at least 50%, preferably at least 80%, of the active substance usable in particular in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene which they contain.

Preparation of the compositions according to the invention

The present invention also relates to the methods for preparing the compositions according to the invention.

The methods for preparing and formulating the compositions according to the invention most often make use of customary formulation techniques; however, by way of example and to allow better illustration of the present invention, a method for preparing compositions according to the invention is given below.

Unless otherwise stated, the quantities of the various constituents used during said preparations are expressed as percentage by weight of composition prepared.

Thus, to prepare said compositions, the procedure begins by mixing with the solvent, or with the solvent/co-solvent(s) mixture, the dendrimer(s) capable of forming a gel in a quantity which is most often between 0.01 and 99.5%, preferably between 0.1 and 60%. Next, the active substance(s) is(are) added to the mixture thus prepared in quantities of between 0.5 and 99.99%, preferably between 5 and 70%. The formulation additives and adjuvants optionally used in the compositions according to the invention may be added during any of the steps previously described; persons skilled in the art will know how to determine the most appropriate step and the useful quantities of said additives and adjuvants, said quantities being advantageously between 0 and 50%. After storing for a period which is most often between a few hours and a few weeks, at a temperature in general between room

temperature and about 80°C, preferably between 30 and 70°C, the mixture thus prepared makes it possible to obtain the compositions according to the invention.

According to another mode of preparation of a composition according to the invention, the procedure is carried out as follows: mixing or solubilization, preferably in the hot state, of one or more active substances usable in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene, of one or more dendrimers capable of forming a gel and an inorganic or organic liquid carrier, and then heating said mixture for 0.25 to 45 days, at a temperature of about 60-65°C, preferably at a temperature of about 35-40°C.

15 Pulverulent compositions useful in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene

Another aspect of the present invention relates to pulverulent compositions usable in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene and which, mixed with an inorganic or organic liquid carrier or solvent, are capable of taking the shape of compositions in gelled form, said compositions in gelled form being of the type including those described above in the present text.

25 The pulverulent compositions according to the invention may be obtained by complete or partial removal of the solvent(s) from the compositions in

gelled form according to the invention which are described above and containing, in addition to the solvent(s), one or more pesticide and/or insecticide and/or plant growth regulating active substances, a
5 dendrimer according to the invention capable of forming a gel and, optionally, one or more formulation adjuvants and/or additives.

Thus, said pulverulent compositions according to the invention may, for example, contain anticaking
10 agents, colorants, thickeners, surfactants, antifoaming compounds, detergents such as alkaline-earth metal salts, dispersants, alkalinizing agents such as bases, bonding agents, emulsifiers, oxidizing agents such as free radical scavengers or catalytic destroyers of
15 hydroperoxides, anticorrosive agents or any other substance specific to a particular use of the compositions according to the invention such as, for example, attractants and/or food substances for the preparation of insecticide baits in particular.

20 More generally, the pulverulent compositions according to the invention may comprise any solid or liquid additives corresponding to the formulation techniques which are acceptable for uses in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene
25 for example.

The active substances used in the pulverulent compositions according to the invention are the active

substances used for the formulation of compositions in gelled form according to the invention and previously described in detail in the present text. Thus, among said active substances used in the pulverulent

5 compositions according to the invention, there may be mentioned all those which were previously cited as examples of active substances which the compositions in gelled form according to the invention may contain.

The active substance(s) of the pulverulent

10 compositions according to the invention is (are) present in quantities of between 2 and 99.99%, preferably between 5 and 95% by weight of said pulverulent compositions.

Likewise, the dendrimers used in the

15 pulverulent compositions according to the invention are the dendrimers used for the compositions in gelled form according to the invention and previously described.

In general, the principal characteristic of said dendrimers is being capable of forming a gel as

20 described above and thus conferring on the pulverulent compositions according to the invention their essential property of allowing the reconstitution of the compositions in gelled form according to the invention.

The dendrimer(s) useful for the pulverulent

25 compositions according to the invention may be present in said pulverulent compositions in quantities of

between 0.01 and 99.5%, preferably between 0.5 and 50%, by weight of said pulverulent compositions.

It has therefore been discovered that the compositions in gelled form according to the invention
5 may be freed of all or part of the solvent(s) which they contain, thus allowing the preparation of the pulverulent compositions according to the invention.

As techniques used for the preparation of said pulverulent compositions according to the
10 invention, freeze-drying or spray-drying may be mentioned.

The aim of freeze-drying is to obtain pulverulent compositions according to the invention which are solid, brittle, have a porous appearance, and
15 are essentially characterized by a very high affinity for the solvent(s) which may be used during the reconstitution, from said pulverulent compositions, of the compositions in gelled form according to the invention.

20 Freeze-drying consists in extracting the solvent(s) contained in the compositions in gelled form according to the invention, through the interaction of vacuum and refrigeration technologies. Indeed, a freeze-drying cycle may comprise several phases, in
25 particular a preliminary phase for freezing the composition to be freeze-dried, followed by a phase for removing the solvent(s).

Spray-drying of the compositions in gelled form according to the invention may be carried out in a customary manner in any known apparatus such as, for example, a spray-drying tower combining spraying of
5 said composition in gelled form and carried out by a nozzle or a turbine, with a hot gas stream.

The conditions for implementation generally depend on the nature of the solvent(s) to be removed and/or the nature of the dendrimer(s) according to the
10 invention used and/or the heat-sensitivity of the active substance(s) used as well as the spray-dryer used; these conditions are generally such that the temperature of the whole composition according to the invention during drying does not exceed 150°C,
15 preferably does not exceed 110°C.

The pulverulent compositions according to the invention are particularly advantageous in that, on mixing with one or more appropriate solvents, they can allow the recomposition of compositions in gelled form
20 according to the invention.

Advantageously, the solvent(s) used for mixing with the pulverulent compositions according to the invention may be chosen from water and/or organic solvents.

25 When water is used as solvent added to the pulverulent compositions according to the invention, the values of its pH may either correspond to a basic

medium or may correspond to an acidic medium, for example depending on the type of dendrimer used.

The organic solvents optionally added to the pulverulent compositions according to the invention are
5 protic or aprotic organic solvents.

Among the organic solvents optionally added to the pulverulent compositions according to the invention, polar organic solvents are preferred, said organic solvents being advantageously chosen from
10 glycerol, ethanol, acetonitrile, tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, N-methylpyrrolidone or cyclohexanone.

In addition to the possibility of being able to allow the recomposition of compositions in gelled
15 form according to the invention, the pulverulent compositions according to the invention are particularly advantageous in that they can be stored for long periods and in the absence of any precaution, this being without substantial impairment of their
20 characteristics.

According to another advantageous embodiment, the pulverulent compositions according to the invention may be subjected to grinding in order to obtain a particle size distribution or a particle size which are
25 appropriate for the use envisaged, in particular in order to facilitate land spraying or to enhance the biological efficacy.

Moreover, said pulverulent compositions according to the invention may also be incorporated or used in numerous types of formulations. Said formulations may be in particular in liquid form or in solid form: thus, among said formulations, there may be mentioned those of the type including aerosol dispenser; bait (ready-for-use); bait concentrate; stock bait; capsule suspension; cold fogging product; dusting powder; emulsifiable concentrate; oil-in-water emulsion; water-in-oil emulsion; encapsulated granule; fine granule; suspension concentrate for seed treatment; gas; gas generating product; grain bait; granular bait; granule; hot fogging product; macrogranule; microgranule; oil-dispersible powder; oil miscible suspension concentrate; oil miscible liquid; paste; plant rodlet; plate bait; powder for dry seed treatment; scrap bait; treated or coated seeds; smoke candle; smoke cartridge; smoke generator; smoke pellet; smoke rodlet; smoke tablet; smoke tin; soluble concentrate; soluble powder; liquid for seed treatment; suspension concentrate (= flowable concentrate); tracking powder; ultra low volume liquid; ultra low volume suspension; vapor releasing product; water dispersible granules or tablets; water dispersible powder for slurry treatment; water soluble granules or tablets; water soluble powder for seed treatment; wettable powder.

According to another embodiment, the pulverulent compositions according to the invention are capable of being obtained by drying and then cutting, grinding, disintegrating, mincing of gelled
5 compositions according to the invention.

According to other advantageous embodiments, the pulverulent compositions according to the invention may take the form of pastilles, lumps, aggregates of variable size depending on the use considered, or
10 crystals which can all be used as they are, in particular for land spraying, dispersion or other appropriate forms of application.

According to an embodiment which is also particularly advantageous, the pulverulent compositions
15 according to the invention are capable of releasing gradually and/or in a controlled manner all or some of the active substance which can be used in particular in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene which they contain.

20 More advantageously still, these pulverulent compositions according to the invention are capable of releasing at least 50%, preferably at least 80%, of the active substance which can be used in particular in the fields of agriculture and/or public health or domestic
25 hygiene which they contain.

Novel dendrimers

Among the dendrimers which are capable of forming a gel and which can be used in the compositions according to the invention, a particularly advantageous family comprises novel dendrimers which constitute an additional aspect of the present invention. For the remainder of the present disclosure, these novel dendrimers will be termed dendrimers which are the subject of the invention.

The gels which are capable of being formed by the dendrimers which are the subject of the invention are colloids having a substantially continuous phase and which give a viscous product of the jelly type; this may also include a dispersed system comprising, for example, a compound having a high molecular weight or an aggregate of molecules of dendrimers which are the subject of the invention, in intimate association with a liquid.

According to a preferred variant of the invention, the gels which the dendrimers which are the subject of the invention are capable of forming have a *Brookfield* type viscosity of between 400 and 10 000 centipoises, more particularly of between 800 and 5 000 centipoises.

As has already been mentioned above in the present disclosure, the dendrimers which are the subject of the invention are macromolecules consisting

of a central part, the core, to which series of branched chains, the dendrons, are linked.

Said dendrimers most often possess an arborescent structure, said structure comprising

5 - a core, in general consisting of a polyfunctional chemical group capable of being linked to a plurality of branched chains;

 - branches, generally composed of linear or branched organic fragments, linked to each other and to
10 the core, and organized in an arborescent manner;

 - terminal chemical functional groups, that is to say constituting the peripheral end of the branches;

 - inner cavities inherently resulting from
15 branchings of said branches.

The organic core is therefore the central part of the dendrimers which are the subject of the invention. It generally consists of a chemical group, most often an organic and polyfunctional group capable
20 of being attached to multiple branched chains.

The core of the dendrimers which are the subject of the invention is also characterized by a multiple valency which corresponds to a number of dendrons to which it is capable of being attached.

25 As defined above, the organic core of the dendrimers which are the subject of the invention most often consists of a polyfunctional organic chemical

group capable of being attached to multiple branched chains.

Said core may also be characterized by a multiple valency which corresponds to the number of
5 dendrons to which it is capable of being directly attached so as to form a so-called first generation dendrimer.

Preferably, the core of the dendrimers which are the subject of the invention possesses a valency of
10 between 2 and 20, preferably of between 3 and 10. Thus, the so-called first generation dendrimers which are the subject of the invention may be attached to a number of dendrons which may be up to 20, preferably up to 10.

Most often, the core of the dendrimers
15 according to the invention is composed of a radical or of a chemical group which is complex to a greater or lesser degree; this may include a hydrocarbon radical in general containing from 1 to 30 atoms and said hydrocarbon radical may be linear, branched or cyclic
20 or even polycyclic and/or saturated or unsaturated and/or substituted or otherwise.

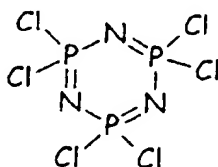
The core of the dendrimers which are the subject of the invention is usually composed of a hydrocarbon radical containing one or more heteroatoms,
25 in particular oxygen, sulfur, nitrogen, phosphorus or halogens, in particular chlorine. Where appropriate and in the preferred manner, the core of the dendrimers

according to the invention contains up to 100%, as number of atoms, of said heteroatoms.

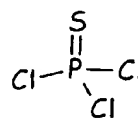
As examples of compounds which are precursors of heteroatom radicals useful as core for the
5 dendrimers which are the subject of the invention, there may be mentioned hexachlorocyclotriphosphazene or trichlorothiophosphane; a representation of the chemical structure of these two compounds is given below by Figures (VI) and (VII).

10 The expression precursor compounds is understood to mean compounds which may precede the formation or the preparation of radicals useful as core of the dendrimers which are the subject of the invention.

15



(VI)



(VII)

The dendrons of the dendrimers which are the subject of the invention are branched organic chains linked to the core. Generally, said dendrons are series
20 of said branched chains.

Said branched chains are usually composed of hydrocarbon radicals which are complex to a greater or lesser degree, said hydrocarbon radicals may also

comprise a number of heteroatoms such as oxygen, sulfur, nitrogen, phosphorus or halogens, in particular chlorine.

In general, said dendrons are series of said
5 branched chains, in other words, the dendrimers which are the subject of the invention most often possess dendrons which are composed of branched chains containing chemical motifs which are in part identical or similar to each other.

10 As the dendrimers which are the subject of the invention may possess a large number of dendrons, the number of said identical or similar chemical motifs is highly variable. Usually, the dendrimers which are the subject of the invention possess dendrons which are
15 composed of series of branched chains containing chemical motifs among which 10%, preferably 20%, of the total number of said chemical motifs are identical or similar. In other words, the dendrons of the dendrimers which are the subject of the invention may be composed
20 most often of chemical units of which 9/10, preferably 4/5, are different from each other.

Said chemical motifs which compose the dendrons of the dendrimers which are the subject of the invention may, most often, be chosen from the groups of
25 the type including alkyl, aryl, alkoxyalkyl, alkoxyaryl, alkylhydrazinoyl, arylhydrazinoyl, carboxyalkyl-hydrazido and in particular carboxymethyl-

- hydrazido, cyanoalkyl, allyl, propargyl,
halocycloalkyl, haloalkoxyalkyl, alkylthioalkyl,
haloalkylthioalkyl, aminoalkyl, N-alkylaminoalkyl, N,N-
dialkylaminoalkyl, acylaminoalkyl, arylalkyl,
5 phenyliminoalkyl, iminoaryl, imidoalkyl, amidoaryl,
phosphoalkyl, phosphoryl, thiophosphoryl,
phosphoraminoalkyl, phosphoraminoaryl,
phosphoriminoalkyl, phosphoriminoaryl,
phosphorimidoalkyl, phosphorimidoaryl, hydrazinoalkyl,
10 hydrazinoaryl, allylidenealkylhydrazynoyl,
allylidenearylhydrazinoyl, epoxybenzylidene,
dialkylphosphorimidoyl, diarylphosphorimidoyl,
thioimidophosphoryl, thio-N-alkylazophosphoryl, thio-N-
arylazophosphoryl optionally substituted with one or
15 more groups chosen from the groups of the type
including hydroxyl, mercapto, nitro, thiocyanate,
azido, cyano, pentafluorosulfonyl, alkyl, aryl,
haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio,
haloalkylthio, alkoxyalkyl, haloalkoxyalkyl,
20 alkylthioalkyl, haloalkylthioalkyl, cyanoalkyl,
cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyl,
haloalkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl and
alkoxysulfonyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl,
alkenyloxy, alkynyloxy, alkenylthio, alkynylthio,
25 amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino,
hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl,
N,N-dialkylcarbamoyl, alkoxycarbonyl, acyl.

The terminal functional groups of the dendrimers which are the subject of the invention are chemical functional groups present at the ends of said dendrons; among the very many chemical functional groups which may constitute said terminal functional groups, there may be mentioned, for example, the ammonium, amidinium, pyridinium, guanidinium or carboxylate functional groups or carboxylic acids. Said terminal functional groups usually confer on the dendrimers which are the subject of the invention, some of their characteristics, in particular the possibility of very many individual reactions at the periphery.

The terminal functional groups of the dendrimers which are the subject of the invention are attached to the ends of the branched chains which the branches of said dendrimers constitute, either directly or by means of an organic chemical residue called connecting member for the present disclosure.

Said connecting member of the dendrimers which are the subject of the invention is most often composed of a hydrocarbon radical containing from 2 to 50 carbon atoms, preferably from 4 to 20 carbon atoms, it being possible for said radical to be saturated or unsaturated and/or linear or branched and/or substituted or otherwise.

Said connecting member may also be composed of a hydrocarbon radical as defined above and

containing, in addition to carbon atoms, one or more heteroatoms, in particular oxygen, sulfur, nitrogen, phosphorus, halogens or any other element useful for conferring on the dendrimers which are the subject of the invention properties characterizing them, in particular their chemical reactivity.

As connecting members useful for the dendrimers which are the subject of the invention, there may be mentioned groups of the type including

10 alkyl, aryl, alkoxyalkyl, alkoxyaryl, alkylhydrazinoyl, arylhydrazinoyl, carboxyalkyl-hydrazido and in particular carboxymethyl-hydrazido, cyanoalkyl, allyl, propargyl, halocycloalkyl, haloalkoxyalkyl, alkylthioalkyl, haloalkylthioalkyl, aminoalkyl, N-

15 alkylaminoalkyl, N,N-dialkylaminoalkyl, acylaminoalkyl, arylalkyl, phenyliminoalkyl, iminoaryl, imidoalkyl, amidoaryl, phosphoalkyl, phosphoryl, thiophosphoryl, phosphoraminoalkyl, phosphoraminoaryl, phosphoriminoalkyl, phosphoriminoaryl,

20 phosphorimidoalkyl, phosphorimidoaryl, hydrazinoalkyl, hydrazinoaryl, allylidenealkylhydrazynoyl, allylidenearylhydrazinoyl, epoxybenzylidene, dialkylphosporimidoyl, diarylphosphorimidoyl, thioimidophosphoryl, thio-N-alkylazophosphoryl, thio-N-

25 arylazophosphoryl optionally substituted with one or more groups chosen from the groups of the type including hydroxyl, mercapto, nitro, thiocyanate,

azido, cyano, pentafluorosulfonyl, alkyl, aryl,
haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio,
haloalkylthio, alkoxyalkyl, haloalkoxyalkyl,
alkylthioalkyl, haloalkylthioalkyl, cyanoalkyl,
5 cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyl,
haloalkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl and
alkoxysulfonyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl,
alkenyloxy, alkynyloxy, alkenylthio, alkynylthio,
amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino,
10 hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl,
N,N-dialkylcarbamoyl, alkoxycarbonyl, acyl.

In addition to the core, the dendrons and the
terminal functional groups, the dendrimers which are
the subject of the invention comprise inner cavities
15 inherently resulting from the existence of branches
characteristic of the spatial structure of said
dendrimers.

Said inner cavities allow in particular the
inclusion of a variety of substances in the arborescent
20 structure of said dendrimers which are the subject of
the invention. However, the size and the accessibility
of these inner cavities limits the inclusion of said
substances to only the molecules whose size and
properties are compatible therewith.

25 Said inner cavities of the dendrimers which
are the subject of the invention have sizes which are

generally between 0.001 and 30 nm³, preferably between 0.01 and 10 nm³.

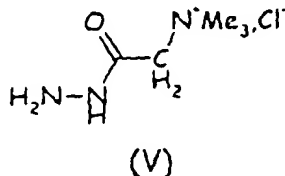
The dendrimers which are the subject of the invention may be neutral dendrimers or dendrimers of the ionic type, either of the anionic or cationic type.

As dendrimers which are the subject of the invention which are neutral, there may be mentioned those whose terminal functional groups mainly consist of groups of the carboxylic acid type and/or of the phosphonic type and/or of the sulfonic, sulfonate or sulfate type and/or of the amine type.

As dendrimers which are the subject of the invention and which are of the ionic type, there may be advantageously mentioned the dendrimers whose terminal functional groups essentially comprise groups chosen from carboxylate and/or sulfonium and/or phosphonium and/or amidinium and/or guanidinium and/or ammonium groups, for example groups of the secondary, tertiary or quaternary ammonium type, most particularly groups of the pyridinium type.

As dendrimers which are the subject of the invention which are most particularly advantageous, there may be mentioned said dendrimers whose terminal functional groups essentially comprise groups of the N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-trialkylammonium halide type, among which groups there may be mentioned, by way of example, N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-tri-(n-

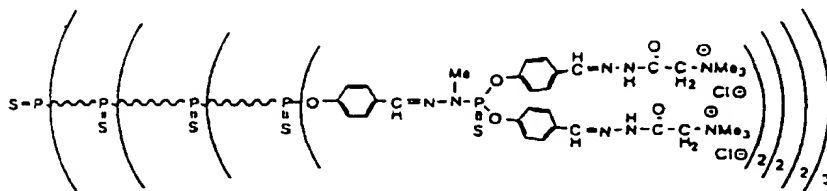
propyl)ammonium chloride called Girard PR reagent or N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-trimethylammonium chloride represented by Figure (V) below and which will be called Girard T reagent for the remainder of the present text; likewise there may be mentioned N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-pyridinium chloride called Girard P reagent.



10 Preferably, the dendrimers which are the subject of the invention carry bonds between atoms from group fifteen of the periodic table of chemical elements, said group fifteen being as defined above in the present disclosure. More preferably, said
15 dendrimers carry bonds between phosphorus atoms and nitrogen atoms.

These bonds between atoms from group fifteen of the periodic table of chemical elements may be present in the dendrimers which are the subject of the
20 invention in quantities ranging from a few units to several thousands, or even several tens of thousands because of the large size which said dendrimers may have, for example the number of said bonds may be between 2 and 80 000, preferably between 20 and 20 000.

By way of purely illustrative example, Figure (VIII) below gives a representation of such a dendrimer.



(VIII)

In addition to having as an essential characteristic the capacity to form gels, the dendrimers which are the subject of the invention most often allow the formation of gels which have the characteristic feature of being capable of comprising in their structure two types of volumes of insertion:

- the inner cavities characteristic of the
15 branched structure of the dendrimers themselves;
- the so-called interstitial spaces derived
from the three-dimensional structure of said gels which
said dendrimers can form.

In other words, the inner cavities are within
20 the actual dendrimers which are the subject of the
invention while the interstitial spaces are outside the
arborescent structure of said dendrimers.

Said inner cavities of the dendrimers according to the invention generally have sizes of

between 0.001 and 30 nm³, preferably between 0.01 and 10 nm³.

The so-called interstitial spaces of the gels which the dendrimers which are the subject of the invention can form have sizes generally between 0.0005 and 50 μm³, preferably between 0.001 and 20 μm³.

Thus, by virtue of the numerous properties which characterize them and the main one of which is that they are capable of forming gels, the dendrimers which are the subject of the present invention may be used not only in compositions useful in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene, as previously described, but also in a number of other fields advantageously using products, compositions or formulations having a gelled form. Thus, as products, compounds or other active substances which may be advantageously combined with the dendrimers which are the subject of the invention, there may be mentioned said products, compounds or other active substances useful in the fields of cosmetic, building or public works, in particular in association with coatings, paints or adhesives, in the textile sector, for example in association with dyes, or associated with inks for printing, but also in the agro-foodstuffs or pharmaceutical sectors or in the sectors for trapping various substances or compounds, in particular pollutants or catalytic compounds, or in the field of

detergents, in particular laundry soaps, and in general in any field using compounds allowing encapsulation.

According to another particularly advantageous embodiment of the invention, the
5 dendrimers according to the invention may be used to encapsulate active substances, preferably for encapsulating non-water-soluble or sparingly water-soluble active substances.

The expression sparingly or non-water-soluble
10 describes substances whose solubility in water or in a substantially aqueous solvent make these substances particularly difficult to use or substances whose useful active properties are substantially reduced because of this difficulty or this impossibility of
15 solubilizing them effectively.

Preparation of novel dendrimers

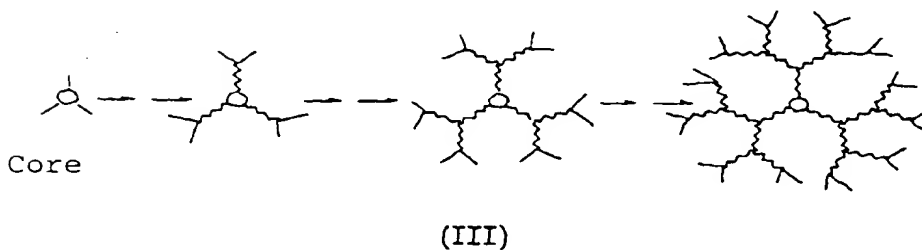
An additional aspect of the present invention consists in the methods for preparing the dendrimers
20 which are the subject of the invention.

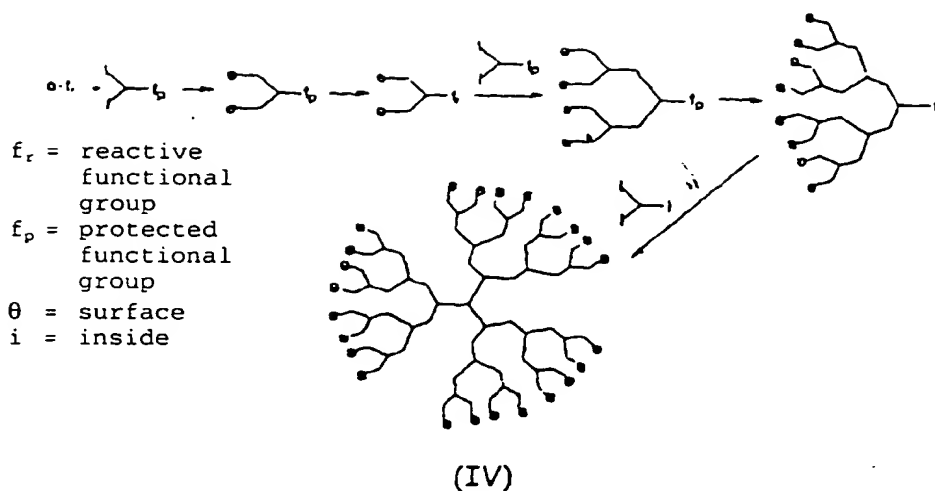
For the preparation of said dendrimers and as has been already mentioned in the present text, two types of methods may be mainly mentioned, divergent syntheses and convergent syntheses:

- 25 - in the divergent methods, the synthesis is carried out from the core toward the periphery by grafting an increasingly large

number of small molecules onto the surface
of the dendrimer possessing multiple
chemical functional groups, a
representation of such a route of synthesis
is given by scheme (III):

- in the convergent methods, the synthesis is
carried out from the periphery toward the
core by combining with each other
increasingly larger molecules constantly
having an available chemical functional
group at the level of the core, a
representation of such a route of synthesis
is given by scheme (IV).

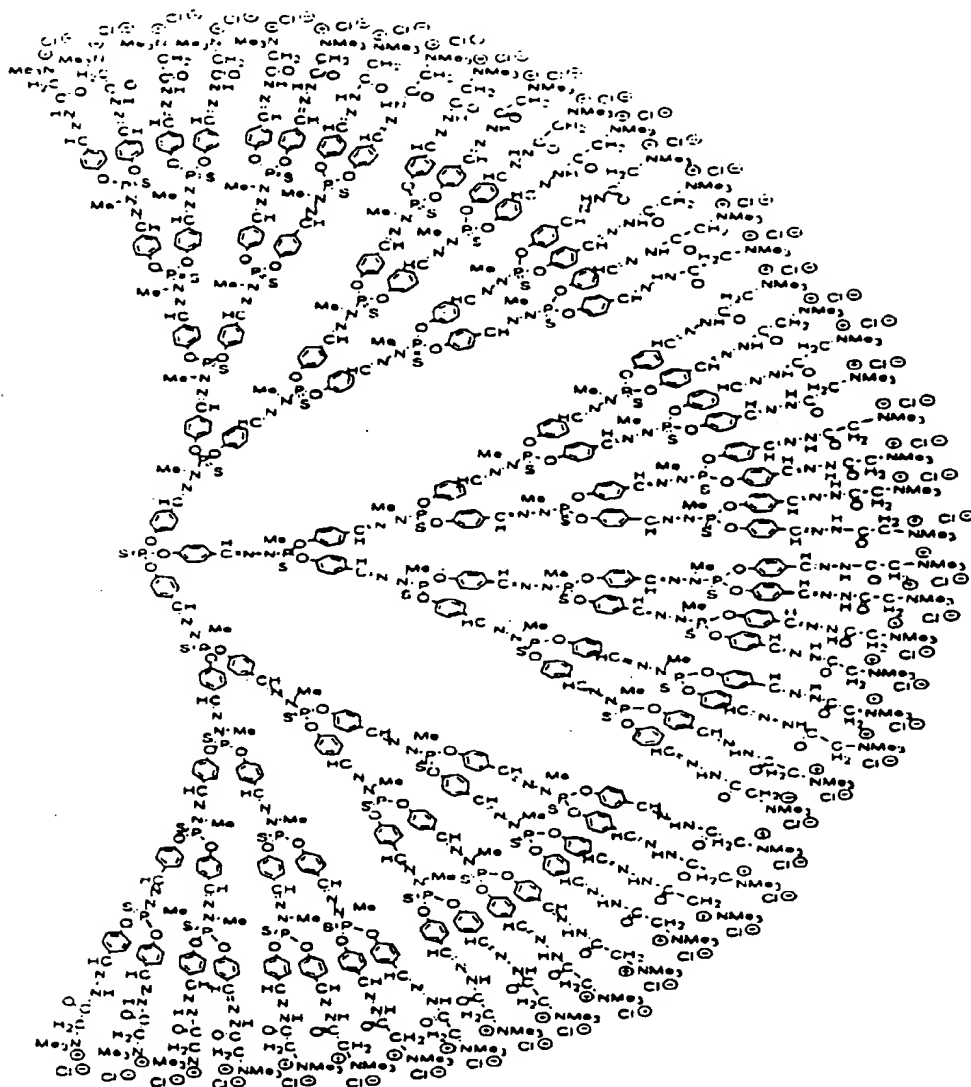




Preferably, the preparation of the dendrimers which are the subject of the invention uses the so-called divergent routes of synthesis, that is to say the routes of synthesis for which the growth of said dendrimers occurs from the core toward the periphery of said dendrimers, most often by cascade reactions.

More preferably, the preparation of the dendrimers which are the subject of the invention is characterized by reacting a dendrimer whose terminal functional groups essentially consist of an aldehyde type functional group with a so-called Girard reagent as previously described, preferably a Girard T reagent carrying a trimethylammonium group or a Girard PR reagent carrying a tri-(n-propyl)ammonium group or a so-called Girard P reagent carrying a pyrridinium group.

By way of example, a method for preparing the dendrimer represented by Figure (X) below is given in greater detail in the present text.



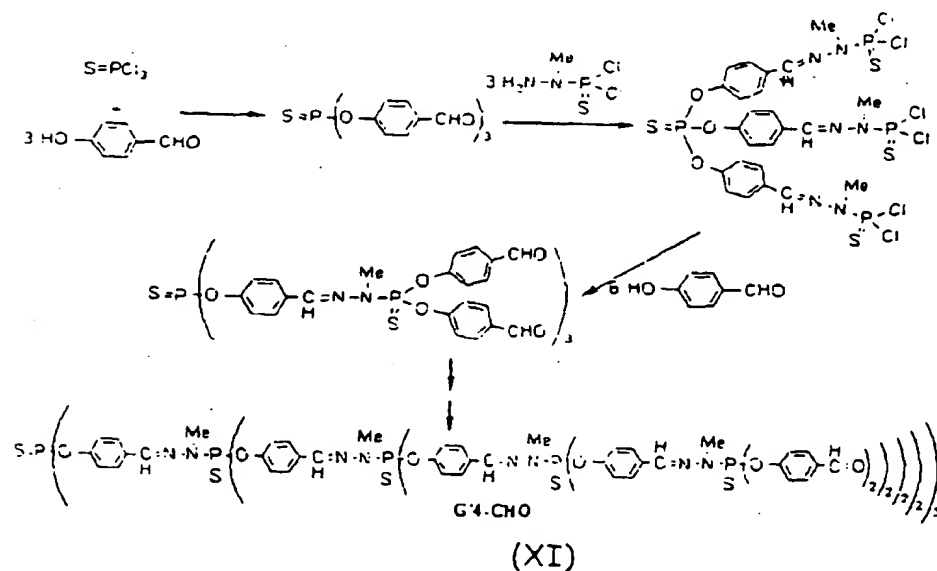
(X)

5

To facilitate understanding of the remainder of the present disclosure, the dendrimer represented by Figure (X) and whose terminal functional groups

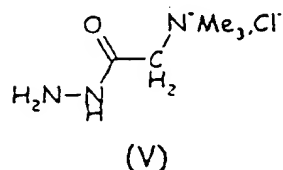
comprise chemical radicals derived from Girard T reagents is called dendrimer G'4-T.

For the preparation of said dendrimer G'4-T, a dendrimer termed G'4-CHO is normally used whose
 5 terminal functional groups essentially comprise aldehyde type groups at the periphery, preferably all said terminal functional groups consist of aldehyde-type groups at the periphery; said dendrimer G'4-CHO may be prepared with reference to the information given
 10 in the manual Les dendrimères previously cited in the present disclosure. For the preparation of said dendrimer G'4-CHO, the reaction scheme represented by Figure (XI) below may be followed for example.



15 It is then possible to react said dendrimer G'4-CHO in the presence of the so-called Girard T reagent as described above in the present text and a

representation of which is given below by Figure (V),
and thus to obtain the dendrimer termed G'4-T.



5 Using a method of preparation similar to that
described above for the preparation of dendrimer G'4-T,
it is possible to prepare a dendrimer termed G'4-P
whose terminal functional groups comprise chemical
radicals derived from Girard P reagents.

10 The methods of treatment and/or protection
using the compositions according to the invention which
are described in the present disclosure also form part
of said invention. Among said methods of treatment,
those which are preferred are those for treatment or
15 protection which are useful in the fields of
agriculture and/or public health or domestic hygiene.

Methods of treatment and/or protection useful in the
field of agriculture, in particular for the treatment
20 of crops

The methods for the treatment or protection
of crops according to the invention have the essential
characteristic of comprising the step of using an

effective and non-phytotoxic quantity of one or more compositions according to the invention.

The expression effective and non-phytotoxic quantity is understood to mean, within the meaning of
5 the present disclosure, a quantity of composition according to the invention sufficient to allow the control and/or destruction and/or eradication in particular of diseases and/or fungi and/or weed plants and/or insect or animal pests present or capable of
10 appearing on crops, and to allow satisfactory control of the growth of said crops, and causing no phytotoxicity symptom for said crop.

Such a quantity is capable of varying within fairly wide limits, in particular according to the
15 crops treated, the needs, the nature of the diseases to be treated, of the insects and/or animal pests, the weed plants, to be controlled, destroyed or eradicated, the degree of infestation of these pests, the climatic and/or edaphic conditions, and the active substance(s)
20 contained in the composition(s) according to the invention which are used.

The compositions according to the invention are most often used in quantities of between 1 g/ha and 5 kg/ha.

25 The methods for the treatment and/or protection of crops according to the invention may in particular use the compositions according to the

invention previously diluted or dispersed in an appropriate quantity of water.

Methods of treatment useful in the field of public

5 health or domestic hygiene

As regards the methods of treatment or protection according to the invention which are useful in public health or domestic hygiene, they are mainly characterized by the use of one or more compositions
10 according to the invention which are described above, particularly one or more of said compositions in gelled form.

Said methods of treatment which are useful in public health or domestic hygiene use effective
15 quantities of said compositions which make it possible to control, destroy or eradicate the insects and/or animal pests present or capable of appearing, but also effective quantities of compositions according to the invention containing one or more active substances
20 regulating the growth of said insect and/or animal pests.

Said quantities may vary, in particular according to the degree of infestation of these insect and/or animal pests to be controlled, destroyed or
25 eradicated or according to the climatic conditions or according to the pesticide and/or growth regulating active substance used. Quantities of composition

according to the invention, in particular in bait form, of the order of 0.1 to 200 g/m² are generally quite suitable.

Advantageously, the various methods of treatment and/or protection according to the invention which have been described, both those which use a gelled composition according to the invention and those using a pulverulent composition according to the invention, may use said compositions in numerous forms and in particular in ground, minced, chopped, truncated, crushed, flattened, compressed, pressed, pounded, laminated, pulverized, milled, comminuted, disintegrated, fragmented, dispersed, cut, divided, sectioned, sliced or fractionated form.

Although it has been possible for some of the various aspects of the present invention to be described by particular characteristics or according to advantageous or preferred forms, it should be noted that the disclosure of said aspects by said particular characteristics or in advantageous or preferred forms is only given by way of example and that numerous variations of the details of said aspects of the invention, in particular of preparation, use or combination, may be envisaged without departing from the spirit or the scope of the present invention.

Likewise, it should be noted that the sole objective of the use of subheadings in the disclosure

of the various aspects of the present invention is to provide greater clarity to the present disclosure and this use cannot at all be considered as limiting the scope of said invention.

5 Examples are given below to allow better illustration of the various aspects of the present invention, they do not therefore in any way limit the scope thereof.

 Examples 1 and 2 give an illustration of
10 methods for the preparation of compositions according to the invention, while Example 3 makes it possible to illustrate the aspect of the present invention relating to the preparation of the dendrimers which are the subject of said invention.

15 Example 1 :

 For the preparation of a composition according to the invention, the procedure is carried out as follows: 35 g of dendrimer of formula (X) called G'4-T, 50 g of propylene glycol as antigel, 5 g of a
20 wetting agent of the ethoxylated polyalcohol type and 6 g of an antifoaming agent of the silicone oil type are added to 724 g of water. 200 g of Fenamidone, a fungicide active substance whose chemical name is (4-S)-4-methyl-2-methylthio-4-phenyl-1-phenylamino-2-
25 imidazolin-5-one are dispersed in the solution obtained. 25 g of a thickening agent of the silico-aluminate type are then added. After storing the above-

prepared mixture for 14 days at 54°C, a composition according to the invention is obtained.

Example 2 :

The method of preparation of Example 1 is repeated by replacing the 200 g of fungicide active substance with 200 g of an insecticide active substance, Fipronil having the chemical name 5-amino-3-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluoromethyl)phenyl-4-trifluoromethylsulfinylpyrazole, and the 35 g of dendrimer G'4-T by 35 g of dendrimer G'4-P as previously described and whose terminal functional groups essentially comprise the radicals derived from the so-called Girard P reagents carrying pyridinium groups. A composition is obtained in gelled form according to the invention which, when applied in an amount of about 0.1 g of active substance per 100 m² of surface to be protected constitutes an effective bait against cockroaches, in particular of the *Germanica blatella* type.

Example 3 :

This example proposes to give a particular illustration of the aspect of the present invention relating to the preparation of a composition according to the invention.

1.8% by mass of dendrimer G4-P is added, at a temperature of about 45°C, to a known formulation (200 g/l of Fipronil as insecticide active substance,

400 g/l of refined corn oil as, 50 g/l of propylene glycol as, 13 g/l of Sponto-Ak3153 as agent, 25 g/l of Soprophor 3D33 as agent, 5 g/l of Sapogenat T 080 as agent, 8 g/l Atlox 4991 as agent, 5 g/l antifoam FD as
5 antifoaming agent, 344 g/l of water as liquid carrier) of the flowable concentrate type comprising 200 g/l of Fipronil as active substance.

The mixture obtained is then placed in an oven at a temperature of about 60-65°C.

10 After two days, a composition according to the invention is obtained which is in the form of a cuttable gel.

Example 4 :

For the preparation of the dendrimer G'4-T
15 represented by Figure (X), the procedure may be carried out in the following manner: 100 ml of an aqueous solution containing 5.23 g of so-called Girard T reagent are added to 10 g of dendrimer G'4-CHO dissolved in 190 ml of tetrahydrofuran. The reaction
20 medium thus obtained is kept stirring at room temperature for about 15 hours. After that, said reaction medium is heated at 35°C for about 4 days. The solvents are then removed from said reaction medium and the solid thus obtained is then washed with 300 ml of
25 tetrahydrofuran, with stirring. The dendrimer G'4-T is thus obtained in the form of a powder with a white

appearance which is then dried. The overall yield of the present method of preparation is quantitative.

CLAIMS

1. A composition which is usable in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene, characterized in that it comprises

- 5 - one or more active substances usable in said fields;
- one or more dendrimers capable of forming a gel;
- an inorganic or organic liquid carrier.

10 2. The composition as claimed in claim 1, characterized in that it comprises one or more pesticide active substances in particular of the type including herbicides and/or fungicides and/or insecticides and/or acaricides and/or rodenticides

15 and/or nematocides and/or repellent for insect and/or animal pests, and/or one or more insecticides and/or plant growth regulating active substances.

3. The composition as claimed in either of claims 1 and 2, characterized in that it comprises one

20 or more additives and/or adjuvants and/or anticaking agents and/or colorants and/or thickeners and/or surfactants and/or antifoaming compounds and/or detergents and/or alkalinizing agents and/or bonding agents and/or emulsifiers and/or oxidizing agents

25 and/or anticorrosive agents and/or attractants and/or food substances, these compounds being preferably present in quantities of between 0 and 50% by weight.

4. The composition as claimed in any one of claims 1 to 3, characterized in that the active substance(s) is (are) present in quantities of between 0.5 and 99.99%, preferably between 5 and 70% by weight.

5 5. The composition as claimed in any one of claims 1 to 4, characterized in that it comprises a dendrimer which, when mixed with water, or solubilized in water, in respective proportions by weight of 1.5/98.5, at a temperature of about 65°C, makes it
10 possible, after 48 hours, to obtain a gelled product which does not flow when it is placed, in the form of a cubic mass, on a flat surface; preferably a dendrimer which, when mixed with water, or solubilized in water, in respective proportions by weight of 1/1, at room
15 temperature makes it possible, after two weeks, to obtain a gelled product which does not flow when it is placed, in the form of a cubic mass, on a flat surface; more preferably, a dendrimer which, after mixing with water, or solubilizing in water, in respective
20 proportions by weight of 1.8/98.2, at a temperature which may be between 40 and 65°C, and then heating for 4 weeks at a temperature of about 60-65°C, makes it possible to obtain a gelled product which does not flow when it is placed, in the form of a cubic mass, on a
25 flat surface.

6. The composition as claimed in any one of claims 1 to 5, characterized in that the dendrimer

which it contains is capable of forming a gel, preferably a gel whose viscosity of the *Brookfield* type is between 400 and 10 000 centipoises, more preferably between 800 and 5 000 centipoises.

5 7. The composition as claimed in any one of claims 1 to 6, characterized in that it comprises a neutral dendrimer, in particular a dendrimer whose terminal functional groups essentially consist of groups of the carboxylic acid type and/or phosphonic
10 type and/or sulfonic, sulfonate or sulfate type and/or amine type, and/or in that it comprises a dendrimer of the ionic type, in particular a dendrimer whose terminal functional groups are chosen from the carboxylate and/or sulfonium and/or phosphonium and/or
15 amidinium and/or guanidinium and/or ammonium groups, preferably the groups of the secondary tertiary or quaternary ammonium type or pyridinium type, more preferably from the groups of the N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-trialkylammonium halide
20 type, in particular of the N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-trimethylammonium chloride type or N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-pyridinium chloride type or N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-tri-(n-propyl)ammonium chloride type.

25 8. The composition as claimed in any one of claims 1 to 7, characterized in that it comprises a dendrimer whose terminal functional groups are attached

to the ends of the branched chains or dendrons which constitute the branches of said dendrimer, either directly or by means of a connecting member, said connecting member being preferably composed of a
5 hydrocarbon radical containing from 2 to 50 atoms, preferably from 4 to 20 atoms and which may be saturated or unsaturated and/or linear or branched and/or substituted or unsubstituted, or of a hydrocarbon radical also containing one or more
10 heteroatoms, in particular oxygen, sulfur, nitrogen, phosphorus, halogens.

9. The composition as claimed in any one of claims 1 to 8, characterized in that it comprises a dendrimer carrying bonds between atoms from group
15 fifteen in the periodic table of chemical elements, in particular between phosphorus atoms and nitrogen atoms, the number of said bonds being preferably between 2 and 80 000, more preferably between 20 and 20 000.

10. The composition as claimed in any one of
20 claims 1 to 9, characterized in that it comprises a dendrimer whose core constitutes a polyfunctional organic chemical group; and/or whose organic core possesses a multiple valency, preferably a valency of between 2 and 20, more preferably between 3 and 10;
25 and/or whose core is composed of a hydrocarbon and/or heteroatom radical containing from 1 to 30 atoms, preferably a linear or branched or cyclic or even

polycyclic and/or saturated or unsaturated and/or substituted or unsubstituted hydrocarbon and/or heteroatom radical; and/or whose core contains one or more heteroatoms chosen from oxygen, sulfur, nitrogen, phosphorus or halogens, preferably chlorine, more preferably said core contains up to 100%, as number of atoms, of said heteroatoms; and/or whose core consists of a radical derived from hexachlorocyclotriphosphazene or trichlorothiophosphane.

10 11. The composition as claimed in any one of claims 1 to 10, characterized in that it comprises a dendrimer whose dendrons are composed of hydrocarbon radicals and/or hydrocarbon radicals comprising heteroatoms chosen from oxygen, sulfur, nitrogen, phosphorus, halogens, preferably chlorine; and/or whose
15 dendrons are composed of branched chains containing identical or similar chemical motifs, preferably 10%, more preferably 20%, of the total number of said chemical motifs are identical or similar.

20 12. The composition as claimed in any one of claims 1 to 11, characterized in that it comprises a dendrimer capable of forming a gel whose structure comprises volumes for insertion of two types, preferably volumes for insertion which are

25 - the inner cavities of the dendrimer whose sizes are preferably between 0.001 and 30 nm³, preferably between 0.01 and 10 nm³;

- the interstitial spaces of the three-dimensional structure of the gel whose sizes are preferably between 0.0005 and 50 μm^3 , more preferably between 0.001 and 20 μm^3 .

5 13. The composition as claimed in any one of claims 1 to 12, characterized in that it comprises a quantity of dendrimer of between 0.01 and 99.5%, preferably between 0.1 and 60% by weight.

10 14. The composition as claimed in any one of claims 1 to 13, characterized in that at least half of the active substance(s) is(are) contained in the interstitial spaces of the three-dimensional structure of the gel.

15 15. The composition as claimed in any one of claims 1 to 14, characterized in that the liquid carrier or solvent which it contains is water and/or one or more organic solvents.

20 16. The composition as claimed in any one of claims 1 to 15, characterized in that it contains a quantity of solvent of between 0 and 99% by weight.

25 17. The composition as claimed in any one of claims 1 to 16, characterized in that it is capable of releasing gradually and/or in a controlled manner all or some of the active substance which is usable in particular in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene which it contains, preferably of releasing at least 50%, more preferably

at least 80%, of said active substance which it contains.

18. A method for preparing a composition as claimed in any one of claims 1 to 17, characterized in that it comprises the steps

a) of solubilizing, preferably in the hot state, a mixture comprising in particular one or more active substances which are usable in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene, one or more dendrimers capable of forming a gel and an inorganic or organic liquid carrier;

b) of heating said mixture for 0.25 to 45 days, at a temperature of about 60-65°C, preferably at a temperature of about 35-40°C.

19. A pulverulent composition which is usable in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene, characterized in that it comprises

- one or more pesticide active substances, in particular herbicides and/or fungicides and/or insecticides and/or acaricides and/or rodenticides and/or nematocide active substances and/or repellent active substances for insect and/or animal pests, and/or active substances regulating the development of plants and/or insects;

- one or more dendrimers capable of forming a gel.

20. The pulverulent composition as claimed in claim 19, characterized in that, when mixed with a solvent and/or with a mixture of solvents, it is capable of taking the form of a composition according to any one of claims 1 to 17.

21. The pulverulent composition as claimed in either of claims 19 and 20, characterized in that it comprises one or more formulation adjuvants and/or additives, in particular anticaking agents, colorants, thickeners, surfactants, antifoaming compounds, detergents, dispersants, alkalinizing agents, bonding agents, emulsifiers, oxidants, anticorrosive agents or any other substance specific to a particular use, such as attractants and/or foods for the production of baits.

22. The pulverulent composition as claimed in any one of claims 19 to 21, characterized in that it comprises a quantity of active substances of between 2 and 99.99%, preferably between 5 and 95% by weight and a quantity of dendrimer of between 0.01 and 99.5%, preferably between 0.5 and 50% by weight.

23. The pulverulent composition as claimed in any one of claims 19 to 22, characterized in that it is incorporated into a composition chosen from those of the type including aerosol dispenser; bait (ready-for-use); bait concentrate; stock bait; capsule suspension; cold fogging product; dusting powder; emulsifiable

concentrate; oil-in-water emulsion; water-in-oil
emulsion; encapsulated granule; fine granule;
suspension concentrate for seed treatment; gas; gas
generating product; grain bait; granular bait; granule;
5 hot fogging product; macrogranule; microgranule; oil-
dispersible powder; oil miscible suspension
concentrate; oil miscible liquid; paste; plant rodlet;
plate bait; powder for dry seed treatment; scrap bait;
treated or coated seeds; smoke candle; smoke cartridge;
10 smoke generator; smoke pellet; smoke rodlet; smoke
tablet; smoke tin; soluble concentrate; soluble powder;
liquid for seed treatment; suspension concentrate (=
flowable concentrate); tracking powder; ultra low
volume liquid; ultra low volume suspension; vapor
15 releasing product; water dispersible granules or
tablets; water dispersible powder for slurry treatment;
water soluble granules or tablets; water soluble powder
for seed treatment; wettable powder.

24. The composition as claimed in any one of
20 claims 19 to 23, characterized in that it is capable of
releasing gradually and/or in a controlled manner all
or some of the active substance which is usable in
particular in the fields of agriculture and/or public
health or domestic hygiene which it contains,
25 preferably of releasing at least 50%, more preferably
at least 80%, of the active substance which is usable

in particular in the fields of agriculture and/or public health or domestic hygiene which it contains.

25. A method for the preparation of a pulverulent composition as claimed in any one of claims 5 19 to 24, characterized in that it comprises the step of completely or partially removing the solvent(s) from a composition as claimed in any one of claims 1 to 17 and/or the step of grinding the composition obtained.

26. A dendrimer, characterized in that it 10 possesses an arborescent structure, said structure comprising

- a core consisting of a polyfunctional organic chemical group and capable of being linked to a plurality of branched chains, preferably a core 15 possessing a valency of between 2 and 20, more preferably between 3 and 10, more preferably still a core composed of a linear, branched or cyclic or even polycyclic and/or saturated or unsaturated and/or substituted or unsubstituted hydrocarbon chemical group 20 or radical, comprising or otherwise one or more heteroatoms, in particular oxygen, sulfur, nitrogen, phosphorus or halogens and containing 1 to 30 atoms;

- branches, composed of linear or branched organic fragments, linked to each other and to the 25 core, arborescently organized, and preferably composed of chemical motifs consisting of hydrocarbon and/or heteroatom radicals such as oxygen, sulfur, nitrogen,

phosphorus or halogens, more preferably composed of chemical motifs among which 10%, preferably 20%, of the total number of said chemical motifs are identical or similar;

5 - terminal chemical functional groups attached to the ends of the branches either directly, or by means of a connecting member consisting of a hydrocarbon and/or heteroatom radical, containing from 2 to 50 atoms, preferably from 4 to 20 atoms, of carbon
10 and/or heteroatoms such as oxygen, sulfur, nitrogen, phosphorus or halogens, said radical being saturated or unsaturated and/or linear or branched and/or substituted or unsubstituted;

 - inner cavities, preferably having sizes of
15 between 0.001 and 30 nm³, more preferably sizes of between 0.01 and 10 nm³.

27. The dendrimer as claimed in claim 26, characterized in that the connecting members and/or the chemical motifs which it contains are chosen from the
20 groups including alkyl, aryl, alkoxyalkyl, alkoxyaryl, alkylhydrazinoyl, arylhydrazinoyl, carboxyalkyl-hydrazido and in particular carboxymethyl-hydrazido, cyanoalkyl, allyl, propargyl, halocycloalkyl, haloalkoxyalkyl, alkylthioalkyl, haloalkylthioalkyl,
25 aminoalkyl, N-alkylaminoalkyl, N,N-dialkylaminoalkyl, acylaminoalkyl, arylalkyl, phenyliminoalkyl, iminoaryl, imidoalkyl, amidoaryl, phosphoalkyl, phosphoryl,

thiophosphoryl, phosphoraminoalkyl, phosphoraminoaryl,
phosphoriminoalkyl, phosphoriminoaryl,
phosphorimidoalkyl, phosphorimidoaryl, hydrazinoalkyl,
hydrazinoaryl, allylidenealkylhydrazynoyl,
5 allylidenearylhydrazinoyl, epoxybenzylidene,
dialkylphosphorimidoyl, diarylphosphorimidoyl,
thioimidophosphoryl, thio-N-alkylazophosphoryl, thio-N-
arylazophosphoryl optionally substituted with one or
more groups chosen from the groups of the type
10 including hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido,
cyano, pentafluorosulfonyl, alkyl, aryl, haloalkyl,
alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio,
alkoxyalkyl, haloalkoxyalkyl, alkylthioalkyl,
haloalkylthioalkyl, cyanoalkyl, cyanoalkoxy,
15 cyanoalkylthio, alkylsulfinyl, haloalkylsulfinyl,
alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl and alkoxysulfonyl,
cycloalkyl, alkenyl, alkynyl, alkenyloxy, alkynyloxy,
alkenylthio, alkynylthio, amino, N-alkylamino, N,N-
dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy,
20 carbamoyl, N-alkylcarbamoyl, N,N-dialkylcarbamoyl,
alkoxycarbonyl, acyl.

28. The dendrimer as claimed in either of
claims 26 and 27, characterized in that it comprises
terminal functional groups of the ammonium and/or
25 amidinium and/or guanidinium and/or pyridinium and/or
carboxylate and/or carboxylic and/or phosphonic and/or
sulfonic acid, sulfonate or sulfate and/or amine type,

preferably terminal functional groups of the N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-trialkylammonium halide type, in particular of the N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-trimethylammonium chloride type or of the N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-tri-(n-propyl)ammonium chloride type or of the N-hydrazinoylcarbonylmethyl-N,N,N-pyridinium chloride type.

29. The dendrimer as claimed in any one of claims 26 to 28, characterized in that it carries bonds between atoms from group fifteen in the periodic table of chemical elements, in particular between phosphorus atoms and nitrogen atoms, the number of said bonds being preferably between 2 and 80 000, more preferably between 20 and 20 000.

30. The dendrimer as claimed in any one of claims 26 to 29, characterized in that it is capable of forming a gel.

31. The dendrimer as claimed in any one of claims 26 to 30, characterized in that it is capable of being used for encapsulating active substances, preferably for encapsulating non-water-soluble or sparingly water-soluble active substances.

32. The dendrimer as claimed in any one of claims 26 to 31, characterized in that it is capable of forming a gel comprising, within its structure, volumes for insertion of two types:

- the inner cavities of the dendrimer whose sizes are preferably between 0.001 and 30 nm³, more preferably between 0.01 and 10 nm³;

- the interstitial spaces of the three-
5 dimensional structure of the gel whose sizes are preferably between 0.0005 and 50 μm³, more preferably between 0.001 and 20 μm³.

33. A method for the treatment and/or protection of crops, characterized in that it uses a
10 composition as claimed in any one of claims 1 to 17 and 19 to 26, said composition comprising one or more active substances which are usable in agriculture, preferably said method of treatment and/or protection using quantities of said composition between 1 g/ha and
15 5 kg/ha.

34. A method of treatment and/or protection which is useful in public health or domestic hygiene, characterized in that it uses a composition as claimed in any one of claims 1 to 17 and 19 to 26, in
20 particular a composition in gelled form, preferably said method of treatment and/or protection using quantities of said composition between 0.1 and 200 g/m² of surface to be treated and/or to be protected.

35. The method of treatment and/or
25 protection as claimed in either of claims 33 and 34, characterized in that it uses a composition which has been previously ground, minced, chopped, truncated,

crushed, flattened, compressed, pressed, pounded,
laminated, pulverized, milled, comminuted,
disintegrated, fragmented, dispersed, cut, divided,
sectioned, sliced or fractionated.

REC'D 12 JUN 2001

WIPO

PCT

Référence du dossier du déposant ou du mandataire PH 99010	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/00557	Date du dépôt international (jour/mois/année) 07/03/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 08/03/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB A01N25/04		
Déposant AVENTIS CROPS SCIENCE S.A et al.		



1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 8 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.

☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent ~~26~~ 55 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 13/09/2000	Date d'achèvement du présent rapport 08.06.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Krattinger, B N° de téléphone +49 89 2399 8550 

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/00557

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-48 reçue(s) le 11/05/2001 avec la lettre du 10/05/2001

Revendications, N°:

1-27 reçue(s) le 11/05/2001 avec la lettre du 10/05/2001

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n° :
- ☐ des dessins, feuilles :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/00557

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :
voir feuille séparée

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-17, 25-27 reçues le 11-05-01 ; 19-25 d'origine
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-17, 25-27 reçues le 11-05-01 ; 19-25 d'origine
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-17, 25-27 reçues le 11-05-01 ; 19-25 d'origine
	Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Concernant le point I

A. Les revendications 1-17, 25-27 et les modifications dans la description sont acceptables car elles satisfont aux conditions de l'Art 34(2)(b) PCT.

Néanmoins les revendications 13-16 devraient être reformulées car présentement leur texte n'est pas grammaticalement correct ce qui le rend non clair (revendication 13 "en poids. que"; revendication 14 "du gel. le support"; revendication 15 "solvants organiques. une quantité"; revendication 16 : " en poids.libère").

B. Par ailleurs les revendications de compositions pulvérulentes des revendications 19-24 ne sont pas acceptables au titre de l'Art. 34(2)(b) PCT.

En effet les revendications relatives à ces compositions pulvérulentes telles que déposées (revendication 19 d'origine), tout comme la description telle que déposée page 28, lignes 30-37 précisent que les compositions pulvérulentes comprennent nécessairement une ou plusieurs matières actives pesticides et/ou régulatrices de croissance des plantes et ou des insectes.

Par opposition les compositions pulvérulentes des présentes revendications 19-24 sont obtenues à partir des compositions des présentes revendications 1-16. Or les compositions des revendications 1, 3-16 ne précisent pas la nature de ces matières actives.

Ainsi il est considéré que les nouvelles revendications 19-24 introduisent des compositions pulvérulentes pour laquelle la matière active n'est pas définie, et peut être différente d' un pesticide et/ou d'une matière régulatrice de la croissance des plantes et ou des insectes.

Donc ces revendications introduisent un objet qui s'étend au delà du contenu de la demande telle que déposée et ne sont pas acceptables.

De même la revendication 18 n'est pas acceptable car la revendication d'origine 25 et son fondement dans la description page 28 définissent que le procédé concerne strictement des compositions contenant une ou plusieurs matières actives pesticides et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes alors que le procédé de l'actuelle revendication 18 ne comprend pas nécessairement cette caractéristique.

Si la revendication de procédé 18 se référerait uniquement au composition de la revendication 2, les revendications 18-24 seraient acceptables.

C. En conséquence de quoi le REPI concerne les revendications 1-17 et 25-27 telles que reçues le 11-05-01 et les revendications d'origine de procédé 25 et de compositions pulvérulentes 19-24.

Concernant le point V

A. Le présent rapport concerne des revendications de composition où une composition comprend au moins une matière active dans le domaine de l'agriculture ou de l'hygiène et au moins un dendrimère susceptible de former un gel (revendication 1-16 reçues le 11-05-01), une revendication de procédé pour préparer ses compositions (revendication 17 reçue le 11-05-01), des revendications de procédés mettant en jeu ces compositions (revendications 25-27 reçues le 11-05-01), ainsi que des revendications de compositions pulvérulentes (revendications 19-24 d'origine) et une revendication de procédé pour préparer ces dernières (revendication 25 d'origine).

B.a. Dans les revendications, l'expression "utilisable ...domestique" n'est pas considérée comme une caractéristique technique pour juger de la nouveauté.

b. Par ailleurs dans les revendications, les expressions "de préférence", "notamment", "plus préférentiellement", "telles que" n'ont pas d'effet limitatif sur la portée des revendications. Ainsi la caractéristique qui suit une telle expression est considérée comme facultative. De telles expressions devraient être évitées (Art. 6 PCT).

C. Nouveauté

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: WO 88 01179 A, cité dans la demande

D2: FR-A-2 734 268, cité dans la demande

D3: Synthesis., no. 10, 1997, pages 1199-1207, cité dans la demande

1. Le document D1 décrit des compositions où le dendrimère est associé à un produit actif dans le domaine de l'agriculture ou de l'hygiène publique (page 12, lignes 21-25), mais le document D1 n'évoque ni les gels, ni les poudres.

2. Le document D2 ne concerne pas des compositions comprenant des dendrimères et des matières actives utilisables dans le domaine de l'agriculture et de l'hygiène.

3. Le document D3 concerne la synthèse de dendrimères et l'incorporation de molécule active. Mais D3 ne mentionne ni gel, ni poudre.

4. Bilan

Ainsi au vu du contenu de l'art antérieur, l'objet des revendications telles que définies ci-dessus est nouveau (Art. 33(2) PCT).

D. Activité Inventive

Le document D1 qui est considéré comme l'art antérieur le plus proche, décrit des compositions de dendrimères associés à des produits utiles en agriculture. Contrairement aux compositions de D1, les compositions de la présente demande sont des gels ou des poudres.

Aucun document de l'art antérieur ne suggère d'utiliser des dendrimères pour préparer des compositions gelifiées, et de surcroît des compositions gelifiées utiles dans le domaine de l'agriculture ou du domaine public. De plus la forme gélifiée confère des avantages, notamment du fait de la stabilité dans le temps des compositions, de leur manipulation moins dangereuse et de la libération contrôlée des matières active.

Ainsi l'objet des revendications telles que définies ci-dessus implique une activité inventive (Art. 33(3) PCT)

Point VIII

1. Des discordances apparaissent entre la revendication 9 et son fondement dans la description page 20, lignes 17-29 concernant la définition du coeur. La revendication définit "un coeur (qui) se compose d'un radical hydrocarboné et/ou hétéroatomique contenant 1 à 30 atomes, linéaire,....substitué ou non". La description définit effectivement un radical hydrocarboné selon la revendication. Cependant la définition du radical hétéroatomique diffère (nombre d'atome, type de chaîne), tout comme celle du radical 100% hétéroatomique (nombre d'atome, type de chaîne), rendant ainsi l'objet de la revendication obscure (Art. 6 PCT).

2. L'objet des revendications 1, 4, 12, 13, 15 et 16 n'est pas clair à cause des proportions des différents composants:

D'après la revendication 1, la composition comprend nécessairement un support.

Aux revendications 15 et 16, si la proportion de support est 0, la composition ne contient pas de solvant et ne remplit donc pas les conditions de la revendication 1, rendant ainsi l'objet des revendications obscures (Art. 6 PCT).

D'après la revendication 4, la composition peut comprendre jusqu'à 99.99% de matière active. Dans ce cas précis, 99,99% de matière active, considérant les revendications 12 et 13 qui sont dépendante de la revendication 4, la composition contient nécessairement le minimum possible de dendrimère, soit 0,01 %, ainsi la proportion de support est nécessairement 0%, ce qui est en contradiction avec la revendication 1. Il en est de même avec 99,5% de dendrimère et 0,5% de matière active.

Ainsi l'objet des dites revendications est obscure (Art. 6 PCT).

3. Une disconcordance apparaît entre l'objet de la revendication 17 et le paragraphe liant les pages 26-27, puisque celui-ci comprend des procédés qui ne sont pas revendiqués. Ce défaut de concordance entre les revendications et la description laisse planer un doute sur l'objet pour lequel une protection est demandée. Les revendications ne sont donc pas claires (Article 6 PCT). Les procédés revendiqués pourraient être clairement identifiés dans la description ou "l'excès" pourrait être biffé.

4. L'objet de la revendication 22 est incohérent et donc non clair (Art. 6 PCT), car dans la cas où la composition contient la quantité maximum possible de dendrimère, soit 99,5%, elle doit nécessairement contenir 0,5% ou moins de produit actif, or la revendication définit une proportion minimum de 2%.

5. La description mentionne des usages des présents dendrimères qui ne sont pas revendiqués (page 40, ligne 28 à page 41, ligne 9). Ce défaut de concordance entre les revendications et la description laisse planer un doute sur l'objet pour lequel une protection est demandée. Les revendications ne sont donc pas claires (article 6 PCT).

6. Le texte de la description devrait être adapté au texte des nouvelles revendications. En particulier, toute allusion à des dendrimères faisant partie de l'invention devrait être supprimée puisque ceux ci ne sont plus revendiqués; par

exemple le fondement page 17, lignes 24-28 et page 33, ligne 24-28 de la revendication 6 qui est supprimée parce que jugée non claire (la température de mesure non pas précisée) devrait être biffé.

NOUVELLES COMPOSITIONS PESTICIDES ET/OU
RÉGULATRICES DE CROISSANCE

5

DESCRIPTION

10

15

La présente invention concerne des compositions pesticides et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes comprenant des dendrimères particuliers, les dites compositions étant, notamment, utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique; de même que des procédés de traitement et/ou de protection des cultures et/ou d'hygiène publique ou domestique mettant en œuvre les dites compositions; ainsi que des procédés de préparation de telles compositions; ou encore des dendrimères particuliers.

20

On connaît de très nombreuses compositions pesticides et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes, notamment par les brevets ou demandes de brevet français ou européens EP-869 712, FR-2 733 502, EP-854 676, EP-851 729, EP-823 212, etc.

25

Les documents, les brevets ou demandes de brevet françaises, européennes ou internationales WO-88/01179, FR-2 734 268, FR-2 761 601, EP-765 357, EP-736 059, EP-726 502 ou la publication Synthesis, n°10, 1997, pages 1199-1207, décrivent des utilisations de dendrimères.

30

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions comprenant un dendrimère susceptible de former un gel associé à une matière active pesticide et/ou régulatrice de croissance des plantes et/ou des insectes et utilisables en agriculture et/ou en hygiène publique ou domestique, les dites compositions étant sous la forme d'un gel.

35

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions à base de dendrimères susceptibles de former un gel et dont la structure présente deux types de volumes d'insertion, notamment de matière active.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions à base de dendrimères susceptibles de former un gel et dont la structure comprend des cavités internes propres aux molécules de dendrimères elles-mêmes ainsi que des espaces propres à la structure du gel formé par les dits dendrimères.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions dont la matière active est pour partie localisée dans les cavités internes des dendrimères mis en œuvre et pour le reste dans la structure du gel que forment les dits dendrimères.

Un objet complémentaire de la présente invention est de fournir des compositions dont la moitié au moins de la matière active est localisée dans la structure du gel que forment les dendrimères mis en œuvre.

Un objet de la présente invention concerne des dendrimères à capacité renforcée, notamment des dendrimères susceptibles de former un gel.

Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions pulvérulentes à base d'un dendrimère susceptible de former un gel et associé à une ou plusieurs matières actives pesticides et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions insecticides gélifiées à base d'un dendrimère susceptible de former un gel.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions fongicides gélifiées à base d'un dendrimère susceptible de former un gel.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions herbicides gélifiées à base d'un dendrimère susceptible de former un gel.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions gélifiées et régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes à base d'un dendrimère susceptible de former un gel.

Un objet supplémentaire de la présente invention est de fournir des procédés de protection et/ou de traitement des cultures qui mettent en œuvre les compositions selon l'invention.

Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions sous forme pulvérulente utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique, les dites

compositions pulvérulentes pouvant être stockées pendant de longues périodes et en l'absence de tout soin, le tout sans altération substantielle de leurs caractéristiques.

5 Un objet de la présente invention est également de fournir des procédés de protection et/ou de traitement utiles en hygiène publique ou domestique et mettant en œuvre les compositions de l'invention, notamment les compositions insecticides et/ou régulatrices de croissance des insectes et/ou animaux nuisibles.

10 Un objet complémentaire de la présente invention est de fournir des appâts insecticides et/ou nématocides et/ou acaricides et/ou rodenticides.

Les dits appâts insecticides et/ou nématocides et/ou acaricides et/ou rodenticides et se présentant sous la forme de compositions gélifiées sont également un objet de la présente invention.

15 Un objet supplémentaire de la présente invention est de fournir des compositions utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et présentant une stabilité dans le temps améliorée, particulièrement lors de longues périodes d'entreposage et ainsi de permettre de garder toute son efficacité à la matière active mise en œuvre.

20 Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions dont la dangerosité de manipulation est très substantiellement réduite de part leur forme gélifiée.

25 Un objet de la présente invention concerne également des compositions sous forme gélifiée utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et dont la matière active est libérée de manière progressive.

30 Un objet complémentaire de la présente invention concerne des compositions sous forme gélifiée utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et dont la matière active est libérée de manière contrôlée.

35 Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions possédant, outre les avantages évoqués ci-dessus, une sécurité accrue pour les utilisateurs et/ou pour l'environnement, particulièrement des compositions selon l'invention mettant en œuvre une ou plusieurs matières actives toxiques.

Un autre objet de la présente invention est de fournir des procédés de préparation de compositions sous forme gélifiée

utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique.

Un autre objet de la présente invention est de fournir des dendrimères particuliers susceptibles de former un gel.

5

Compositions selon l'invention

Il a maintenant été trouvé que ces objectifs pouvaient être atteints en tout ou partie grâce aux compositions selon l'invention utilisables notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique. Les dites compositions selon l'invention comprennent

10

- une ou plusieurs matières actives utilisables notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique ;
- un ou plusieurs dendrimères gélifiables ;
- un support liquide, minéral ou organique.

15

Pour le présent texte, on entend par matière active toute matière active utilisable en agriculture et/ou en hygiène publique ou domestique, notamment toute matière active pesticide et/ou toute matière active régulatrice de croissance des plantes et/ou des insectes ou animaux nuisibles.

20

L'invention porte également, et cela fera l'objet d'un développement ultérieur, sur des compositions selon l'invention qui comprennent des mélanges, des associations, des combinaisons ou toute autre forme de formulation de plusieurs des dites matières actives.

25

Un aspect essentiel de la présente invention réside dans la mise en œuvre de dendrimères particuliers.

30

Le terme dendrimère désigne des polymères dont la structure spatiale prend la forme d'une arborescence, d'où l'utilisation d'un préfixe emprunté à la langue grecque et dérivé du terme *dendro* signifiant arbre, pour désigner cette famille de macromolécules polymériques de structure arborescente.

35

Les dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention sont plus particulièrement des macromolécules dont la structure arborescente s'étend dans toutes les directions à partir d'une partie centrale.

Ainsi, les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention sont des macromolécules constituées d'une partie centrale, dite cœur du dendrimère, et à laquelle sont liées des séries de chaînes ramifiées, appelées dendrons.

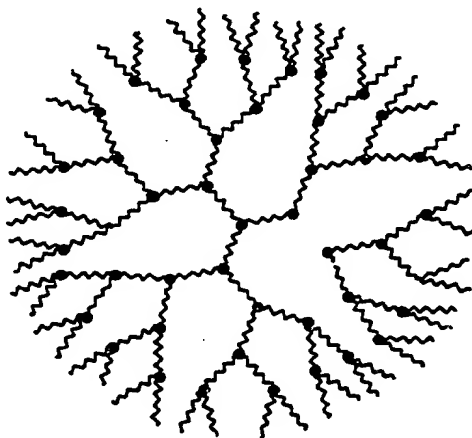
La figure (I) donne une représentation schématique de la structure arborescente du type de celle des dendrimères des compositions selon l'invention. La dite structure comprend

- un cœur, le plus souvent constitué d'un groupement chimique polyfonctionnel et capable d'être lié à une pluralité de chaînes ramifiées ou dendrons ;

- des branches, généralement composées de fragments organiques linéaires ou ramifiés, liées entre elles et au dit cœur, et organisées de manière arborescente ;

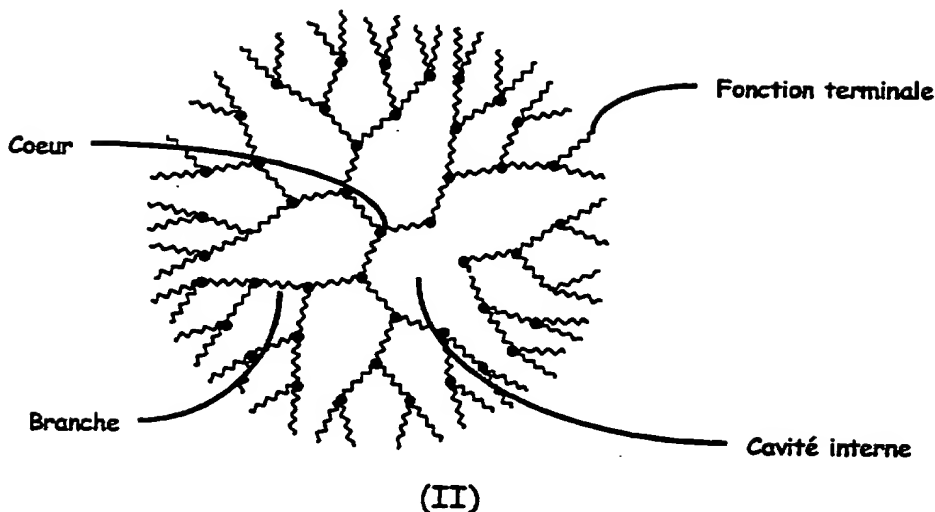
- des fonctions chimiques terminales, c'est-à-dire constituant l'extrémité périphérique des dites branches ;

- des cavités internes résultant, de façon inhérente, des ramifications des dites branches.



(I)

La représentation schématique de la figure (II) reprend la figure (I) complétée par une légende, permettant ainsi une illustration plus précise des éléments que peut comprendre la structure arborescente du type de celle des dendrimères de l'invention.



Le cœur organique est donc la partie centrale des dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention. Il est, en général, constitué d'un groupement chimique, le plus souvent organique, polyfonctionnel et susceptible d'être rattaché à de multiples chaînes ramifiées. Le cœur des dendrimères de la présente invention est également caractérisé par une valence multiple qui correspond au nombre de dendrons auxquels il est susceptible d'être rattaché. Des précisions concernant le cœur des dits dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention seront données dans le présent texte lors de la description détaillée des dits dendrimères.

Les dendrons des dits dendrimères sont des chaînes organiques ramifiées liées au cœur. Généralement, les dits dendrons sont des séries des dites chaînes ramifiées.

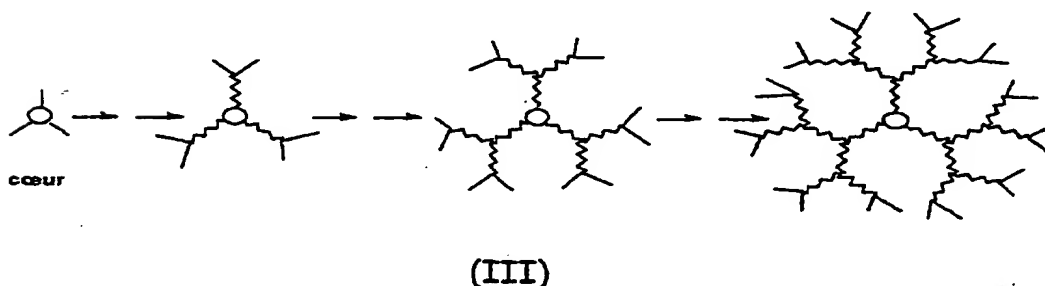
Les fonctions terminales des dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention sont des fonctions chimiques présentes aux extrémités des dendrons, parmi les très nombreuses fonctions chimiques qui peuvent constituer les dites fonctions terminales, on peut, par exemple, citer les fonctions ammonium, amidinium, pyridinium, guanidinium, carboxylate ou encore les acides carboxyliques. Les dites fonctions terminales confèrent habituellement aux dits dendrimères certaines de leurs caractéristiques, notamment la possibilité de très nombreuses réactions individuelles en périphérie.

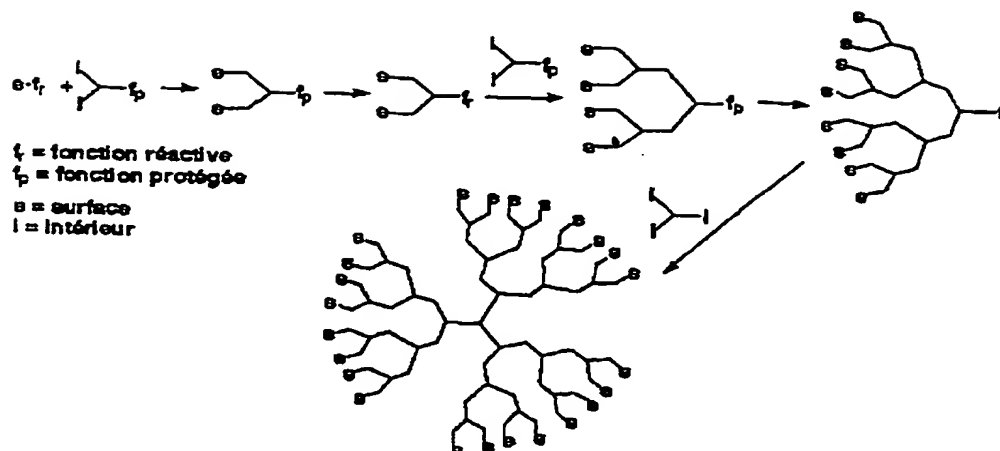
Les cavités internes des dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention résultent, de façon inhérente, de l'existence des ramifications des dits dendrimères. Les dites cavités internes permettent notamment l'inclusion de substances variées au sein de la structure arborescente des dits dendrimères. Toutefois, la taille et l'accessibilité de ces cavités internes limite l'inclusion des dites substances aux seules molécules dont la taille et les propriétés leurs sont compatibles.

Pour la préparation des dendrimères utiles pour les compositions de la présente invention, on peut, principalement, citer deux types de méthodes de synthèse, les synthèses divergentes et les synthèses convergentes :

- dans les méthodes divergentes, la synthèse s'effectue du cœur vers la périphérie en greffant un nombre de plus en plus grand de petites molécules sur la surface du dendrimère possédant de multiples fonctions chimiques, une représentation d'une telle voie de synthèse est donnée par le schéma (III) ;

- dans les méthodes convergentes, la synthèse s'effectue de la périphérie vers le cœur en associant entre elles des molécules de plus en plus grosses et ayant en permanence une fonction chimique disponible au niveau du cœur, une représentation d'une telle voie de synthèse est donnée par le schéma (IV).





(IV)

En outre, par ces modes de construction, l'ensemble des points de jonction des branches situés à une distance similaire du cœur des dendrimères employés pour les compositions selon l'invention peuvent être définis comme faisant partie d'une même génération, chaque génération peut alors définir pour les dits dendrimères des couches constituées par ces points de jonction.

D'autre part, ce mode de construction des dendrimères, par répétition d'étapes, est avantageux en ce qu'il peut permettre un contrôle précis, entre autres, de leur masse moléculaire, de leur taille, de leur forme ainsi que de leur capacité à réagir chimiquement.

On peut se reporter aux différents textes de l'ouvrage Les dendrimères de l'association *ECRIN* publié en juin 1998 par les éditions SACER, dans lesquels sont décrits des dendrimères.

Les compositions selon l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent une matière active telle que définie précédemment, un dendrimère susceptible de former un gel et un support liquide, minéral ou organique.

En outre et selon les besoins ou la nature de la maladie à traiter, des végétaux nuisibles, des insectes et/ou animaux nuisibles à combattre, détruire ou éradiquer, ou selon les degrés d'infestation de ces nuisibles, ou encore selon les conditions climatiques et/ou

édaphiques, les compositions selon l'invention peuvent contenir toutes autres substances habituelles pour la formulation de compositions utiles dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique.

5 Parmi ces composés, on peut citer, à titre d'exemple, les adjuvants, les agents anti-mottants, les colorants, les épaississants, les agents tensioactifs, les composés anti-mousse, les détergents tels les sels de métaux alcalino-terreux, les dispersants, les agents d'alcalinisation telles les bases, les agents d'adhésion, les émulsifiants,
10 les agents oxydants tels que les capteurs de radicaux libres ou que les destructeurs catalytiques d'hydroperoxydes, les agents anti-corrosion, des substances attractives et/ou alimentaires pour la préparation d'appâts insecticides notamment.

15 Plus généralement, les compositions selon l'invention peuvent comprendre tous les additifs solides ou liquides correspondants aux techniques habituelles de la mise en formulation et acceptables pour des usages en agriculture et/ou en hygiène publique ou domestique par exemple.

20 Ces additifs peuvent être présents, dans les compositions selon l'invention, en des quantités comprises entre 0 et 50% en poids des dites compositions.

25 Également selon les besoins, la nature des maladies à traiter, des insectes et/ou animaux nuisibles et/ou des végétaux nuisibles, à combattre, détruire ou éradiquer, les degrés d'infestation de ces nuisibles, les conditions climatiques et/ou édaphiques, les compositions selon l'invention peuvent contenir une ou plusieurs matières actives associées de type fongicide et/ou insecticide et/ou acaricide et/ou rodenticide et/ou nématocide et/ou répulsive d'insectes et/ou
30 d'animaux nuisibles et/ou régulatrice de croissance des plantes et/ou des insectes et/ou une ou plusieurs matières actives herbicides.

35 D'une manière générale, les matières actives pesticides et/ou régulatrices de croissance pouvant entrer dans la formulation des compositions selon l'invention sont celles listées dans tout ouvrage phytosanitaire, par exemple L'Index Phytosanitaire (publié par la Direction technique de l'Association de Coordination Technique Agricole ou A.C.T.A.) ou encore The Pesticide Manual (du British Crop Protection Council, édité par Clive Tomlin) ou bien encore The

Electronic Pesticide Manual version 1.1 (du British Crop Protection Council, édité par Clive Tomlin).

Préférentiellement, et parmi les matières actives fongicides qui peuvent être employées seules ou en association avec d'autres matières actives, notamment pesticides, dans les compositions selon l'invention, on peut citer le 2-phenylphenol; le sulfate de 8-hydroxyquinoline; l'AC 382042; l'Ampelomyces quisqualis; l'Azaconazole; l'Azoxystrobin; le Bacillui subtilis; le Benalaxyl; le Benomyl; le Biphenyl; le Bitertanol; la Blastidicin-S; le bouillie bordelaise; le Borax; le Bromuconazole; le Bupirimate; le Calboxin; le polysulfure de calcium; le Captafol; le Captan; le Carbendazim; le Carpropamid (KTU 3616); le CGA 279202; le Chinomethionat; le Chlorothalonil; le Chlozolate; l'hydroxide de cuivre; le naphthenate de cuivre; l'oxychlorure de cuivre; le sulfate de cuivre; l'oxide cuivreux; le Cymoxanil; le Cyproconazole; le Cyprodinil; le Dazomet; le Debacarb; le Dichlofluand; le Dichlomezine; le Dichlorophen; le Diclocymet; le Dicloran; le Diethofencarb; le Difenconazole; le Difenzoquat; le Difenzoquat Metilsulfate; le Diflumetorim; le Dimethirimol; le Dimethomorph; le Diniconazole; le Diniconazole-M; le Dinobuton; le Dinocap; la diphénylamine; le Dithianon; le Dodemorph; le Dodemorph acetate; la Dodine; la Dodine base libre; l'Edifenphos; l'Epoxiconazole (BAS 480F); l'Ethasulfocarb; l'Ethirimol; l'Etridiazole; la Famoxadone; la Fenamidone; le Fenarimol; le Fenbuconazole; le Fenfin; le Fenfuram; le Fenhexamid; le Fenpiclonil; le Fenpropidin; le Fenpropimorph; le Fentin acetate; le Fentin hydroxide; le Ferbam; le Ferimzone; le Fluazinam; le Fludioxonil; le Fluoroimide; le Fluquinconazole; le Flusilazole; le Flusulfamide; le Flutolanil; le Flutriafol; le Folpet; le formaldéhyde; le Fosetyl; le Fosetyl-aluminium; le Fuberidazole; le Furalaxyl; le Fusarium oxysporum; le Gliocladium virens; la Guazatine; le Guazatine acetates; le GY-81; l'hexachlorobenzene; l'Hexaconazole; l'Hymexazol; l'ICIA0858; l'IKF-916; l'Imazalil; l'Imazalil sulfate; l'Imibenconazole; l'Iminoctadine; l'Iminoctadine triacetate; l'Iminoctadine tris[Albesilate]; l'Ipconazole; l'Iprobenfos; l'Iprodione; l'Iprovalicarb; le Kasugamycin; le Kasugamycin hydrochlorure hydrate; le Kresoxim-methyl; le Mancopper; le Mancozeb; le Maneb; le Mepanipyrim; le Mepronil; le chlorure mercurique; l'oxide mercurique; le chlorure mercurieux; le

5 Metalaxyl; le Metalaxyl-M; le Metam; le Metam-sodium; le
Metconazole; le Methasulfocarb; l'isothiocyanate de methyle; le
Metiram; le Metominostrobin (SSF-126); le MON65500; le
Myclotbutanil; le Nabam; l'acide naphthenique; le Natamycin; le
10 bis(dimethyldithiocarbamate) de nickel; le Nitrothal-isopropyl; le
Nuairimol; l'Octhilinone; l'Ofurace; l'acide oléique (les acides gras);
l'Oxadixyl; l'Oxine-copper; l'Oxycarboxin; le Penconazole; le
Pencycuron; le Pentachlorophenol; le laurate de pentachlorophenyle;
le Perfurazoate; l'acetate de phenylmercure; le Phlebiopsis gigantea;
15 le Phthalide; le Piperalin; la polyoxine B; les polyoxines; le
Polyoxorim; l'hydroxyquinoline sulfate de potassium; le Probenazole;
le Prochloraz; la Procymidone; le Propamocarb; le Propamocarb
Hydrochloride; le Propiconazole; le Propineb; le Pyrazophos; le
Pyributicarb; le Pyrifenox; le Pyrimethanil; le Pyroquilon; le
20 Quinoxifen; le Quintozene; le RH-7281; la sec-butylamine; le 2-
phenylphenoxide de sodium; le pentachlorophenoxide de sodium; le
Spiroxamine (KWG 4168); le Streptomyces griseoviridis; le soufre;
les huiles de goudron; le Tebuconazole; le Tecnazene; le
Tetraconazole; le Thiabendazole; le Thifluzamide; le Thiophanate-
25 methyl; le Thiram; le Tolclofos-methyl; le Tolyfluanid; le
Triadimefon; le Triadimenol; le Triazoxide; le Trichoderma
harzianum; le Tricyclazole; le Tridemorph; le Triflumizole; le
Triforine; le Triticonazole; la Validamycin; le Vinclozolin; le
naphthenate de zinc; le Zineb; le Ziram; les composés de nom
30 chimique (E,E)-2-(2-(1-(1-(2-pyridyl)propyloxyimino)-1-
cyclopropylméthylloxyméthyl)-phényl)-3-éthoxy-propénoate
de méthyle et le 3-(3,5-dichlorophenyl) 4-chloro pyrazole.

Parmi les matières actives insecticides, acaricides, nématocides
qui peuvent être employées seules ou en association avec d'autres
35 matières actives, notamment pesticides, dans les compositions selon
l'invention, on peut citer l'Abamectin; l'Acephate; l'Acetamiprid;
l'acide oléique; l'Acrinathrin; l'Aldicarb; l'Alanycarb; l'Allethrin [(1R)-
isomères]; l' α -Cypermethrin; l'Amitraz; l'Avermectin B1 et ses
dérivés, l'Azadirachtin; l'Azamethiphos; l'Azinphos-ethyl; l'Azinphos-
40 méthyl; le Bacillus thurigiensi; le Bendiocarb; le Benfuracarb; le
Bensultap; la β -cyfluthrin; la β -cypermethrin; le Bifenazate; la
Bifenthrin; la Bioallathrin; la Bioallethrin (isomère S-cyclopentényl);
la Bioresmethrin; le Borax; le Buprofezin; le Butocarboxim; le

Butoxycarboxim ; le butoxyde de piperonyle ; le Cadusafos ; le Carbaryl ; le Carbofuran ; le Carbosulfan ; le Cartap ; le Cartap hydrochloride ; le Chlordane ; le Chlorethoxyfos ; le Chlorfenapyr ; le Chlorfenvinphos ; le Chlorfluazuron ; le Chlormephos ; la Chloropicrin ;
5 le Chlorpyrifos ; le Chlorpyrifos-methyl ; le chlorure mercurieux ; le Coumaphos ; la Cryolite ; la Cryomazine ; le Cyanophos ; le cyanure de calcium ; le cyanure de sodium ; la Cycloprothrin ; la Cyfluthrin ; la Cyhalothrin ; la Cypermethrin ; la Cyphenothrin [(1R)-trans-isomers] ; le Dazomet ; le DDT ; la Deltamethrin ; le Demeton-S-methyl ; le
10 Diafenthion ; le Diazinon ; le dibromure d'éthylène ; le dichlorure d'éthylène ; le Dichlorvos ; le Dicofol ; le Dicrotophos ; le Diflubenzuron ; le Dimethoate ; le Dimethylvinphos ; le Diofenolan ; le Disulfoton ; le DNOC ; le DPX-JW062 et DP ; l'Empenthrin [(EZ)-(1R)-isomères] ; l'Endosulfan ; l'ENT 8184 ; l'EPN ; l'Esfenvalerate ;
15 l'Ethiofencarb ; l'Ethion ; l'Ethiprole de nom chimique 5-amino-3-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhyl-phényl)-4-éthylsulfinyldipyrazole ; l'Ethoprophos ; l'Etofenprox ; l'Etoxazole ; l'Etrimfos ; le Famphur ; le Fenamiphos ; le Fenitrothion ; le Fenobucarb ; le Fenoxycarb ; la Fenpropathrin ; le Fenthion ; le Fenvalerate ; le Fipronil et les
20 composés de la famille des arylpyrazoles ; le Flucycloxuron ; le Flucythrinate ; le Flufenoxuron ; le Flufenprox ; la Flumethrin ; le Fluofenprox ; le fluorure de sodium ; le fluorure de sulfuryle ; le Fonofos ; le Formetanate ; le Formetanate hydrochloride ; le Formothion ; le Furathiocarb ; le Gamma-HCH ; le GY-81 ; le
25 Halofenozide ; le Heptachlor ; le Heptenophos ; le Hexaflumuron ; le hexafluorosilicate de sodium ; les huiles de goudron ; les huiles de pétrole ; le Hydramethylnon ; le cyanure d'hydrogène ; l'Hydroprene ; l'Imidacloprid ; l'Imiprothrin ; l'Indoxacarb ; l'Isazofos ; l'Isofenphos ; l'Isoproc carb ; l'Isothiocyanal de méthyle ; l'Isoxathion ; la lambda-
30 Cyhalothrin ; le laurate de pentachlorophényle ; le Lufenuron ; le Malathion ; le MB-599 ; le Mecarbam ; le Methacrifos ; le Methamidophos ; le Methidathion ; le Methiocarb ; le Methomyl ; le Methoprene ; le Methoxychlor ; le Metolcarb ; le Mevinphos ; la Milbemectin et ses dérivés ; le Monocrotophos ; le Naled ; la nicotine ;
35 le Nitenpyram ; la Nithiazine ; le Novaluron ; l'Omethoate ; l'Oxamyl ; l'Oxydemeton-methyl ; le Paecilomyces fumosoroseus ; le Parathion ; le Parathion-methyl ; le pentachlorophénol ; le pentachlorophénoxyde de sodium ; la Permethrin ; la Phenothrin [(1R)-trans-isomer] ; le

Phenthoate ; le Phorate ; le Phosalone ; le Phosmet ; le Phosphamidon ;
la phosphine ; le phosphure d'aluminium ; le phosphure de magnesium ;
le phosphure de zinc ; le Phoxim ; le Pirimicarb ; le Pirimiphos-ethyl ; le
5 Pirimiphos-methyl ; le polysulfure de calcium ; la Prallethrin ; le
Profenofos ; le Propaphos ; le Propetamphos ; le Propoxur ; le
Prothiofos ; le Pyraclofos ; les pyrethrines (chrysanthemates,
pyrethrates, pyrethrum) ; la Pyretrozine ; le Pyridaben ; le
Pyridaphenthion ; le Pyrimidifen ; le Pyriproxyfen ; le Quinalphos ; le
10 Resmethrin ; le RH-2485 ; la Rotenone ; le RU 15525 ; le Silafluofen ;
le Sulcofuron-sodium ; le Sulfotep ; le sulfuramide ; le Sulprofos ; le
Ta-fluvalinate ; le Tebufenozide ; le Tebupirimfos ; le Teflubenzuron ;
la Tefluthrin ; le Temephos ; le Terbufos ; le Tetrachlorvinphos ; la
Tetramethrin ; la Tetramethrin [(1R)-isomères] ; la θ -cypermethrin ;
le Thiametoxam ; le Thiocyclam ; le Thiocyclam hydrogen oxalate ; le
15 Thiodicarb ; le Thiofanox ; le Thiometon ; la Tralomethrin ; la
Transfluthrin ; le Triazamate ; le Triazophos ; le Trichlorfon ; le
Triflumuron ; le Trimethacarb ; le Vamidothion ; le XDE-105 ; le XMC ;
le Xylcarb ; la Zeta-cypermethrin ; le ZXI 8901 ; le composé dont le
nom chimique est le 3-acetyl-5-amino-1-[2,6-dichloro-4-
20 (trifluorométhyl)phényl]-4-méthylsulfinyl pyrazole.

Parmi les matières actives herbicides qui peuvent être employées
seules ou en association avec d'autres matières actives, notamment
pesticides, dans les compositions selon l'invention, on peut citer le
2,3,6-TBA ; le 2,4-D ; le 2,4-D-2-ethylhexyl ; le 2,4-DB ; le 2,4-DB-
25 butyl ; le 2,4-DB-Diméthylammonium ; le 2,4-DB-Isoctyl ; le 2,4-DB-
Potassium ; le 2,4-DB-sodium ; le 2,4-D-Butotyl (2,4-D-Butotyl (2,4-D
Butoxyethyl Ester)) ; le 2,4-D-butyl ; le 2,4-D-Diméthylammonium ; le
2,4-D-diolamine ; le 2,4-D-isooctyl ; le 2,4-D-isopropyl ; le 2,4-D-
sodium ; le 2,4-D-trolamine ; l'Acetochlor ; l'Acifluorfen ;
30 l'Acifluorfen-sodium ; l'Acionifen ; l'Acrolein ; l'AKH-7088 ;
l'Alachlor ; l'Alloxydim ; l'Alloxydim-sodium ; l'Ametryn ;
l'Amidosulfuron ; l'Amitrole ; le sulfamate d'ammonium ; l'Anilofos ;
l'Asulam ; l'Asulam-sodium ; l'Atrazine ; l'Azafenidin ; l'Azimsulfuron ;
le Benazolin ; le Benazolin-ethyl ; le Benfluralin ; le Benfuresate ; le
35 Benoxacor ; le Bensulfuron ; le Bensulfuron-méthyl ; le Bensulide ; le
Bentazone ; le Bentazone-sodium ; le Benzofenap ; le Bifenox ; le
Bilanafos ; le Bilanafos-sodium ; le Bispiribac-sodium ; le Borax ; le
Bromacil ; le Bromobutide ; le Bromofenoxim ; le Bromoxynil ; le

Bromoxynil-heptanoate ; le Bromoxynil-octanoate ; le Bromoxynil-potassium ; le Butachlor ; le Butamifos ; le Butralin ; le Butroxydim ; le butylate ; le Cafenstrole ; le Carbetamide ; le Carfentrazone-ethyl ; le Chlomethoxyfen ; le Chloramben ; le Chlorbromuron ; le Chloridazon ;
5 le Chlorimuron ; le Chlorimuron-ethyl ; le Chloroacetic Acid ; le Chlorotoluron ; le Chlorpropham ; le Chlorsulfuron ; le Chlorthal ; le Chlorthal-dimethyl ; le Chlorthiamid ; le Cinmethylin ; le Cinosulfuron ; le Clethodim ; le Clodinafop ; le Clodinafop-Propargyl ; le Clomazone ; le Clomeprop ; le Clopyralid ; le Clopyralid-Olamine ; le Cloquintocet ; le
10 Cloquintocet-Mexyl ; le Cloransulam-methyl ; le CPA ; le CPA-dimethylammonium ; le CPA-isooctyl ; le CPA-thioethyl ; le Cyanamide ; le Cyanazine ; le Cycloate ; le Cyclosulfamuron ; le Cycloxydim ; le Cyhalofop-butyl ; le Daimuron ; le Dalapon ; le Dalapon-sodium ; le Dazomet ; le Desmedipham ; le Desmetryn ; le Dicamba ; le Dicamba-dimethylammonium ; le Dicamba-potassium ; le Dicamba-sodium ; le
15 Dicamba-trolamine ; le Dichlobenil ; le Dichlormid ; le Dichlorprop ; le Dichlorprop-butotyl (Dichlorprop-butotyl (Dichlorprop butoxyethyl ester)) ; le Dichlorprop-dimethylammonium ; le Dichlorprop-isooctyl ; le Dichlorprop-P ; le Dichlorprop-potassium ; le Diclofop ; le Diclofop-methyl ; le Difenzoquat ; le Difenzoquat metilsulfate ; le Diflufenican ;
20 le Diflufenzopyr (BAS 654 OO H) ; le Dimefuron ; le Dimepiperate ; le Dimethachlor ; le Dimethametryn ; le Dimethenamid ; le Dimethipin ; l'acide dimethylarsinique ; le Dinitramine ; le Dinoterb ; le Dinoterb acetate ; le Dinoterb-ammonium ; le Dinoterb-diolamine ; le
25 Diphenamid ; le Diquat ; le Diquat dibromide ; le Dithiopyr ; le Diuron ; le DNOC ; le DSMA ; l'Endothal ; l'EPTC ; l'Esprocarb ; l'Ethalfuralin ; l'Ethametsulfuron-methyl ; l'Ethofumesate ; l'Ethoxysulfuron ; l'Etobenzanid ; le Fenchlorazole-ethyl ; le Fenclorim ; le Fenoxaprop-P ; le Fenoxaprop-P-ethyl ; le Fenuron ; le Fenuron-TCA ; le Ferrous
30 Sulfate ; le Flamprop-M ; le Flamprop-M-Isopropyl ; le Flamprop-M-methyl ; le Flazasulfuron ; le Fluazifop ; le Fluazifop-butyl ; le Fluazifop-P ; le Fluazifop-P-butyl ; le Fluazolate ; le Fluchloralin ; le Flufenacet (BAS FOE 5043) ; le Flumetsulam ; le Flumiclorac ; le Flumiclorac-Pentyl ; le Flumioxazin ; le Fluometuron ; le
35 Fluoroglycofen ; le Fluoroglycofen-ethyl ; le Flupaxam ; le Flupoxam ; le Flupropanate ; le Flupropanate-sodium ; le Flupyrsulfuron-methyl-sodium ; le Flurazole ; le Flurenol ; le Flurenol-butyl ; le Fluridone ; le Flurochloridone ; le Fluroxypyr ; le Fluroxypyr-2-Butoxy-1-

methylethyl ; le Fluroxypyr-methyl ; la Flurtamone ; le Fluthiacet-
methyl ; le Fluxofenim ; le Fomesafen ; le Fomesafen-sodium ; le
Fosamine ; le Fosamine-ammonium ; le Furilazole ; le Glyphosate ; le
Glufosinate ; le Glufosinate-ammonium ; le Glyphosate-ammonium ; le
5 Glyphosate-isopropylammonium ; le Glyphosate-sodium ; le Glyphosate-
trimesium ; le Halosulfuron ; le Halosulfuron-methyl ; le Haloxyfop ; le
Haloxyp-P-methyl ; le Haloxyp-ethyl ; le Haloxyp-methyl ; le
Hexazinone ; le Hilanafos ; l'Imazaquin ; l'Imazamethabenz ;
l'Imazamox ; l'Imazapyr ; l'Imazapyr-isopropylammonium ;
10 l'Imazaquin ; l'Imazaquin-ammonium ; l'Imazamethabenz-methyl ;
l'Imazethapyr ; l'Imazethapyr-ammonium ; l'Imazosulfuron ;
l'Imizapic (AC 263,222) ; l'Indanofan ; l'Ioxynil ; l'Ioxynil octanoate ;
l'Ioxynil-sodium ; l'Isoproturon ; l'Isouron ; l'Isoxaben ;
l'Isoxaflutole ; le Lactofen ; le Laxynel octanoate ; le Laxynil-sodium ;
15 le Lenacil ; le Linuron ; le MCPA ; le MCPA-butyl ; le MCPA-
dimethylammonium ; le MCPA-isobutyl ; le MCPA-potassium ; le MCPA-
sodium ; le MCPA-thioethyl ; le MCPB ; le MCPB-ethyl ; le MCPB-
sodium ; le Mecoprop ; le Mecoprop-P ; le Mefenacet ; le Mefenpyr-
diethyl ; le Mefluidide ; le Mesulfuron-methyl ; le Metam ; le
20 Metamitron ; le Metam-sodium ; le Metezachlor ; le
Methabenzthiazuron ; l'isothiocyanate de methyle ; l'acide
methyldimethyl ; le Methyldimuron ; le Metobenzuron ; le
Metobromuron ; le Metolachlor ; le Metosulam ; le Metoxuron ; le
Metribuzin ; le Metsulfuron ; le Molinate ; le Monolinuron ; le MPB-
25 sodium ; le MSMA ; le Napropamide ; le Naptalam ; le Naptalam-
sodium ; le Neburon ; le Nicosulfuron ; l'acide nonanoique ; le
Norflurazon ; l'acide oleique (acides gras) ; l'Orbencarb ; l'Oryzalin ;
l'Oxabetrinil ; l'Oxadiargyl ; l'Oxasulfuron ; l'Oxodiazon ;
l'Oxyfluorfen ; le Paraquat ; le Paraquat Dichloride ; le Pebulate ; le
30 Pendimethalin ; le Pentachlorophenol ; le Pentachlorophenyl Laurate ; le
Pentachlor ; le Pentoxazone ; les huiles de pétrole ; le
Phenmedipham ; le Picloram ; le Picloram-potassium ; le Piperophos ; le
Pretilachlor ; le Primisulfuron ; le Primisulfuron-methyl ; le
Prodiamine ; le Prometon ; le Prometryn ; le Propachlor ; le Propanil ; le
35 Propaquizafop ; le Propazine ; le Propham ; le Propisochlor ; le
Propyzamide ; le Prosulfocarb ; le Prosulfuron ; le Pyraflufen-ethyl ; le
Pyrazasulfuron ; le Pyrazolynate ; le Pyrazosulfuron-ethyl ; le
Pyrazoxyfen ; le Pyribenzoxim ; le Pyributicarb ; le Pyridate ; le

5 Pyriminobac-methyl ; le Pyriothiobac-sodium ; le Quinclorac ; le
Quinmerac ; le Quinofolamine ; le Quizalofop ; le Quizalofop-ethyl ; le
Quizalofop-P ; le Quizalofop-P-ethyl ; le Quizalofop-P-Tefuryl ; le
Rimsulfuron ; le Sethoxydim ; le Siduron ; le Simazine ; le Simetryn ; le
10 chlorate de sodium ; le chloroacetate de sodium ; le
pentachlorophenoxide de sodium ; le sodium-Dimethylarsinate ; le
Sulcotrione ; le Sulfentrazone ; le Sulfometuron ; le Sulfometuron-
methyl ; le Sulfosulfuron ; l'acide Sulfurique ; les goudrons ; le TCA-
sodium ; le Tebutam ; le Tebuthiuron ; le Tepraluxydim (BAS 62OH) ;
15 le Terbacil ; le Terbumeton ; le Terbutylazine ; le Terbutryn ; le
Thenylchlor ; le Thiazopyr ; le Thifensulfuron ; le Thifensulfuron-
methyl ; le Thiobencarb ; le Tiocarbazil ; le Tralkoxydim ; le tri-
Allate ; le Triasulfuron ; le Triaziflam ; le Tribenuron ; le Tribenuron-
methyl ; le Tribenuron-methyl ; l'acide trichloroacetique ; le
20 Triclopyr ; le Triclopyr-butotyl ; le Triclopyr-triethylammonium ; le
Trietazine ; le Trifluralin ; le Triflusulfuron ; le Triflusulfuron-
methyl ; le Vernolate ; l'YRC 2388.

25 Dans les compositions selon l'invention, la ou les matières actives
peuvent se présenter sous différentes formes physiques, notamment
20 sous forme solide, ainsi que sous forme liquide ou semi-liquide.

La ou les matières actives des compositions selon l'invention sont
présentes en des quantités comprises entre 0,5 et 99,99%, de
préférence entre 5 et 70% en poids des dites compositions.

25 Les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon
l'invention, également appelés dendrimères selon l'invention, sont les
dendrimères susceptibles de former un gel.

30 Une méthode avantageuse pour connaître si un dendrimère
particulier est susceptible de former un gel consiste à mélanger, à une
température d'environ 65°C, du dit dendrimère avec de l'eau en
proportions pondérales respectives 1,5/98,5 ; le mélange forme un gel
au sens de la présente invention si, après 48 heures, le produit obtenu
ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une
surface plane.

35 Selon une autre méthode permettant de connaître si un
dendrimère particulier est susceptible de former un gel de qualité
particulièrement avantageuse pour l'invention, on mélange, à
température ambiante, du dit dendrimère avec de l'eau en proportions

pondérales respectives 1/1 ; le mélange forme un gel au sens de la présente invention si, après deux semaines, le produit obtenu ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane.

5 Une autre méthode particulièrement avantageuse pour déterminer si un dendrimère particulier est susceptible de former un gel, peut consister à procéder comme suit : le dendrimère particulier est mélangé à de l'eau, préférentiellement solubilisé dans de l'eau, en proportions pondérales respectives 1,8/98,2, à une température qui peut être comprise entre 40 et 65°C, puis ce mélange est chauffé
10 pendant 4 semaines à une température d'environ 60-65°C, pour obtenir un produit gélifié qui ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane.

Selon un autre aspect de l'invention, les gels qui sont susceptibles d'être formés par les dendrimères particuliers utiles pour les
15 compositions selon l'invention, sont des colloïdes de phase substantiellement continue et qui donnent un produit visqueux de type gelée ; il peut également s'agir d'un système dispersé consistant par exemple en un composé de poids moléculaire élevé ou en un agrégat de molécules de dendrimères utiles pour les compositions selon
20 l'invention, en association intime avec un support liquide, minéral ou organique.

Selon une variante préférée de l'invention, les gels qui sont susceptibles de former les dendrimères pour l'invention ont une viscosité de type *Brookfield* comprise entre 400 et 10 000 centipoises, plus préférentiellement comprise entre 800 et 5 000 centipoises.
25

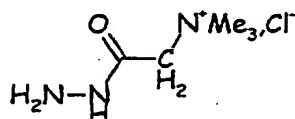
Les dendrimères selon l'invention et qui sont donc les dendrimères susceptibles de former un gel, peuvent notamment être
30 des dendrimères neutres ou des dendrimères de type ionique, indifféremment de type anionique ou cationique.

Comme dendrimères utiles selon l'invention qui sont neutres, on peut citer ceux dont les fonctions terminales sont principalement constituées de groupements de type acide carboxylique et/ou de type
35 phosphonique et/ou de type sulfonique, sulfonate ou sulfate et/ou de type amine.

Comme dendrimères utiles selon l'invention et qui sont de type ionique, on peut avantageusement mentionner les dendrimères dont les

fonctions terminales comprennent essentiellement des groupements choisis parmi les groupements carboxylate et/ou sulfonium et/ou phosphonium et/ou amidinium et/ou guanidinium et/ou ammonium, par exemple les groupements de type ammonium secondaire, tertiaire ou quaternaire, tout particulièrement les groupements de type pyridinium.

Comme dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention et qui sont tout particulièrement avantageux, on peut mentionner des dendrimères particuliers dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des radicaux issus de groupements de type halogénure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-trialkylammonium, groupements parmi lesquels on peut, à titre d'exemple, citer le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-tri-(n-propyl)ammonium appelé réactif de Girard PR ou le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-triméthylammonium représenté par la figure (V) ci-dessous et qui sera appelé réactif de Girard T pour la suite du présent texte, de même que l'on peut mentionner le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-pyridinium appelé réactif de Girard P pour la suite du présent texte.



(V)

Les dites fonctions terminales des dendrimères selon l'invention sont rattachées aux extrémités des chaînes ramifiées que constituent les branches des dits dendrimères, soit directement, soit par le moyen d'un résidu chimique organique appelé maillon de connexion pour le présent exposé.

Le dit maillon de connexion des dendrimères de l'invention se compose le plus souvent d'un radical hydrocarboné contenant de 2 à 50 atomes de carbone, de préférence de 4 à 20 atomes de carbone, le dit radical pouvant être saturé ou insaturé et/ou linéaire ou ramifié et/ou substitué ou non.

Le dit maillon de connexion peut également se composer d'un radical hydrocarboné tel que défini précédemment et contenant, outre des atomes de carbone, un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore, des halogènes.

Comme maillons de connexion utiles pour les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention on peut citer les groupements de type alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle iminoalkyle, iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoalkyle, phosphoryle, thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryle, phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryle, phosphorimidoalkyle, phosphorimidoaryle, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryle, allylidenealkylhydrazynoyle, allylidenearylhydrazinoyle, époxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyle, diarylphosphorimidoyle, thioimidophosphoryle, thio-N-alkylazophosphoryle, thio-N-arylazophosphoryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyle, alkyle, aryle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle et alkoxysulfonyle, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynylthio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxycarbonyle, acyle.

De manière préférée, les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention sont porteurs de liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques, la dite quinzième colonne ayant l'azote comme premier élément et le bismuth comme dernier élément. Plus préférentiellement, les dits dendrimères sont porteurs de liaisons entre atomes de phosphore et atomes d'azote.

Ces liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques peuvent être présentes dans les dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention en des quantités allant de quelques unités à plusieurs milliers, voire plusieurs dizaines de milliers du fait de la taille importante que peuvent avoir les dits dendrimères, par exemple le

nombre des dites liaisons peut être compris entre 2 et 80 000, de préférence compris entre 20 et 20 000.

5 Comme défini précédemment, le cœur organique des dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention est, le plus souvent constitué d'un groupement chimique organique polyfonctionnel et susceptible d'être rattaché à de multiples chaînes ramifiées.

10 Le dit cœur peut également être caractérisé par une valence multiple qui correspond au nombre de dendrons auxquels il est susceptible d'être directement rattaché pour former un dendrimère dit de première génération.

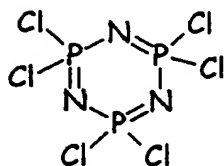
15 De manière préférée, le cœur des dendrimères selon l'invention possède une valence comprise entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 10. Ainsi, les dendrimères selon l'invention dits de première génération peuvent être rattachés à un nombre de dendrons pouvant aller jusqu'à 20, de préférence jusqu'à 10.

20 Le plus souvent, le cœur des dendrimères selon l'invention se compose d'un radical ou d'un groupe chimique plus ou moins complexe, il peut s'agir d'un radical hydrocarboné contenant généralement de 1 à 30 atomes et, le dit radical hydrocarboné peut être linéaire, ramifié ou cyclique voire polycyclique et/ou saturé ou insaturé et/ou substitué ou non.

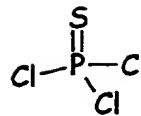
25 Le cœur des dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention se compose habituellement d'un radical hydrocarboné contenant un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore ou encore des halogènes notamment du chlore. Le cas échéant et de manière préférée, le cœur des dendrimères selon l'invention contient jusqu'à 100%, en nombre d'atomes, des dits hétéroatomes.

30 A titre d'exemples de composés précurseurs de radicaux hétéroatomiques utiles comme cœur des dendrimères selon l'invention, on peut mentionner l'hexachloro-cyclotriphosphazène ou encore le trichlorothiophosphane ; une représentation de la structure chimique de ces deux composés est données ci-dessous par les figures (VI) et (VII).

35 Par composés précurseurs, on entend des composés pouvant précéder la formation ou la préparation des radicaux utiles comme cœur des dendrimères selon l'invention.



(VI)



(VII)

Comme définies plus haut, les branches ou dendrons des dendrimères selon l'invention sont, le plus souvent, constitués de chaînes organiques ramifiées liées au cœur des dits dendrimères.

Les dites chaînes organiques ramifiées sont habituellement composées de radicaux hydrocarbonés plus ou moins complexes, les dits radicaux hydrocarbonés peuvent également comprendre nombre d'hétéroatomes tels l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou encore les halogènes notamment le chlore.

Généralement, les dits dendrons sont des séries des dites chaînes ramifiées, autrement dit, les dendrimères selon l'invention possèdent, le plus souvent, des dendrons qui sont composés de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques pour partie identiques ou similaires les uns aux autres.

Les dendrimères selon l'invention pouvant posséder un grand nombre de dendrons, le nombre des dits motifs chimiques identiques ou similaires est très variable. De manière habituelle, les dendrimères selon l'invention possèdent des dendrons qui sont composés de séries de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques parmi lesquels 10%, de préférence 20%, du nombre total de motifs chimiques sont identiques ou similaires les uns aux autres. En d'autres termes, les dendrons des dendrimères selon l'invention peuvent se composer de motifs chimiques dont les 9/10, de préférence les 4/5, sont différents les uns des autres.

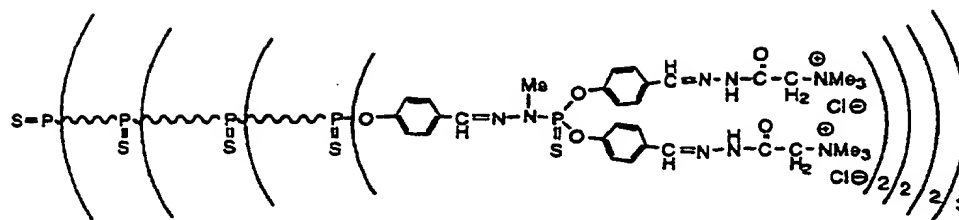
Les dits motifs chimiques qui composent les dendrons des dendrimères utilisés pour les compositions selon l'invention peuvent par exemple être choisis parmi les groupements de type alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle,

5 N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle iminoalkyle,
iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoralkyle, phosphoryle,
thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryle,
phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryle, phosphorimidoalkyle,
10 phosphorimidoaryle, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryle,
allylidenealkylhydrazynoyle, allylidenearylhydrazinoyle,
époxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyle, diarylphosphorimidoyle,
thioimidophosphoryle, thio-N-alkylazophosphoryle, thio-N-
arylazophosphoryle éventuellement substitué par un ou plusieurs
15 groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto,
nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyle, alkyle, aryle,
haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle,
haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle,
cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle,
20 alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle et alcoxysulfonyle, cycloalkyle,
alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynylthio,
amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy,
carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle,
alkoxycarbonyle, acyle.

25 Outre le cœur, les dendrons et les fonctions terminales, les
dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention
comprennent des cavités internes résultant, de façon inhérente, de
l'existence des ramifications propres à la structure spatiale des dits
dendrimères.

30 Les dites cavités internes peuvent notamment permettre
l'inclusion de substances variées au sein de la structure arborescente
des dits dendrimères. Toutefois, la taille et l'accessibilité de ces
cavités internes limite l'inclusion des dites substances aux seules
molécules dont la taille et les propriétés leurs sont compatibles.

A titre d'exemple purement illustratif, la figure (VIII) ci-
dessous donne une représentation d'un tel dendrimère.

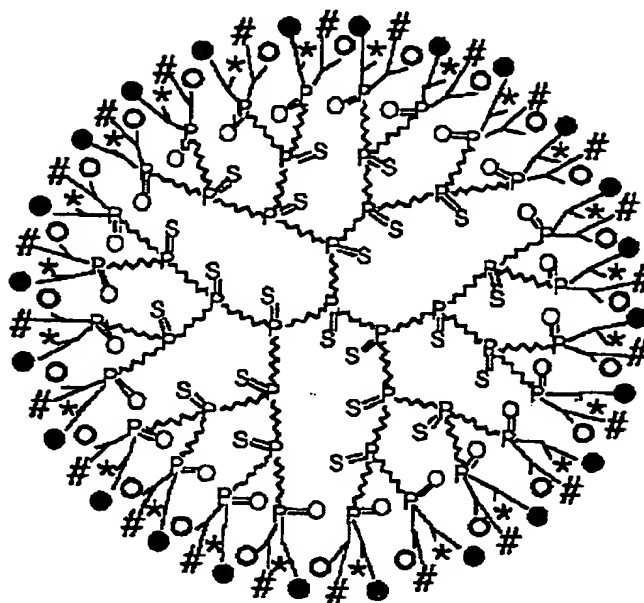


(VIII)

D'autre part et de part la variété et le nombre de fonctions terminales que peuvent comporter les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention, les dits dendrimères peuvent être qualifiés de multiplurifonctionnalisés.

Ainsi, on qualifie de multiplurifonctionnalisé, un dendrimère mis en œuvre dans les compositions selon l'invention qui porte à sa périphérie plusieurs fonctions terminales de natures chimiques différentes, d'où le préfixe pluri, et dont la pluralité des dites fonctions chimiques est répétée du fait des multiples fonctions terminales du dit dendrimère, d'où le préfixe multi.

Une représentation symbolique d'un tel dendrimère multiplurifonctionnalisé, plus précisément multitetrafonctionnalisé, pouvant être employé dans les compositions selon l'invention est donnée ci-dessous par la figure (IX) dans laquelle les symboles \circ , \bullet , \star et $\#$ représentent des fonctions terminales de quatre natures chimiques différentes et les lignes brisées les dendrons du dendrimère représenté.



(IX)

Les gels formés par les dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention ont la particularité de pouvoir comprendre, au sein de leur structure, des volumes d'insertion, par exemple de matière active, de deux natures :

- les cavités internes propres à la structure ramifiée des dendrimères eux-mêmes ;

- les espaces, dits interstitiels, issus de la structure tridimensionnelle des dits gels que peuvent former les dits dendrimères.

En d'autres termes, les cavités internes sont dans les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention tandis que les espaces interstitiels sont hors de la structure arborescente des dits dendrimères.

Les dites cavités internes des dendrimères selon l'invention ont des dimensions, généralement, comprises entre $0,001$ et 30nm^3 , de préférence entre $0,01$ et 10nm^3 . L'unité de mesure permettant d'apprécier la taille de ces volumes correspond au volume d'un cube de 1nm (nanomètre) de côté.

Les espaces dits interstitiels des gels que peuvent former les dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention ont des dimensions, en général, comprises entre $0,0005$ et $50\mu\text{m}^3$, de

préférence entre 0,001 et $20\mu\text{m}^3$. L'unité de mesure permettant d'apprécier la taille de ces volumes correspond au volume d'un cube de $1\mu\text{m}$ (micromètre ou micron) de côté.

5 Les dendrimères employés dans les compositions selon l'invention sont généralement compris dans les compositions selon l'invention en des quantités comprises entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,1 et 60%, en poids des dites compositions.

10 L'invention concerne encore des compositions utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et contenant des dendrimères selon l'invention ainsi qu'une ou plusieurs matières actives localisées en tout ou partie dans les espaces interstitiels des dits dendrimères et, pour le reste, intégrées au sein
15 des cavités internes des dits dendrimères.

Les compositions selon l'invention qui sont particulièrement avantageuses sont celles dont la moitié au moins de la matière active est contenue dans les espaces interstitiels des gels formés par les dendrimères selon l'invention.

20 Cette caractéristique des compositions selon l'invention de pouvoir intégrer une partie de la matière active au sein des espaces dits interstitiels, c'est-à-dire au sein de la structure des gels que peuvent former les dendrimères mis en œuvre, est particulièrement intéressante lorsque la taille de la dite matière active rend difficile,
25 voire impossible, sa localisation au sein des cavités internes des dits dendrimères.

L'invention concerne donc des compositions telles que décrites précédemment mais également des compositions selon l'invention
30 comprenant plusieurs matières actives, en particulier plusieurs matières actives utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique, notamment plusieurs matières actives pesticides et/ou plusieurs matières actives régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes.

35 Les compositions selon l'invention associant ou combinant plusieurs des dites matières actives présentent un intérêt tout particulier lorsque les dites compositions permettent la mise en œuvre de plusieurs matières actives possédant des spectres d'activité

complémentaires ou bien encore lorsque les dites matières actives possèdent des propriétés telles que leur association ou leur combinaison peut permettre une amélioration notable de l'action respective de chacune de ces matières actives ou bien permettre une diminution de la quantité respective de chaque matière active utilisée, cette dernière qualité étant particulièrement importante pour des raisons écologiques aisément compréhensibles.

Ainsi, un intérêt tout particulier des compositions selon l'invention peut résider dans la possibilité d'associer ou de combiner plusieurs matières actives, notamment dans la possibilité d'associer ou de combiner une ou plusieurs substances de type insecticides et/ou acaricides et/ou rodenticides et/ou nématocides et/ou répulsive d'insectes et/ou d'animaux nuisibles à un ou plusieurs agents attracteurs des dits insectes ou animaux nuisibles.

Outre une ou plusieurs matières actives telles que définies plus haut et un ou plusieurs dendrimères susceptibles de former un gel, les compositions selon l'invention comprennent un support liquide, minéral ou organique.

Pour l'exposé de la présente invention, on entend le plus souvent par support liquide, minéral ou organique, aussi bien un solvant employé seul qu'une association de plusieurs solvants. Une telle association étant alors constituée d'un solvant et d'un ou plusieurs co-solvants miscibles ou non l'un à l'autre.

Comme solvants mis en œuvre dans les compositions selon l'invention, on peut employer de l'eau et/ou des solvants organiques.

Lorsqu'on utilise de l'eau comme solvant dans les compositions selon l'invention, son pH peu indifféremment prendre des valeurs correspondant à un milieu basique qu'à un milieu acide, par exemple selon le type de dendrimère mis en œuvre.

Les solvants organiques éventuellement employés pour les compositions selon l'invention sont des solvants organiques protiques ou aprotiques.

Parmi les solvants organiques utilisés pour les compositions selon l'invention, les solvants organiques polaires sont préférés, les dits solvants organiques sont avantageusement choisis parmi le glycérol, l'éthanol, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone ou la cyclohexanone.

Pour les compositions selon l'invention, la quantité de solvant peut varier de 0 à 99% en poids des dites compositions.

Pour les compositions selon l'invention qui mettent en œuvre un solvant et un ou plusieurs co-solvants, les quantités relatives de ces dits solvants et co-solvants varient dans des proportions du rapport solvant/co-solvant allant de 95/5 à 50/50.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, les compositions selon l'invention sont susceptibles de libérer de manière progressive et/ou contrôlée tout ou partie de la matière active utilisable notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elles comprennent.

De manière très avantageuse, ces compositions selon l'invention sont susceptibles de libérer au moins 50%, de préférence au moins 80%, de la matière active utilisable notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elles comprennent.

Préparation des compositions selon l'invention

La présente invention concerne également les méthodes de préparation des compositions selon l'invention.

Les méthodes de préparation et de formulation des compositions selon l'invention font le plus souvent usage des techniques habituelles de la mise en formulation, toutefois, à titre d'exemple et afin de permettre une meilleure illustration de la présente invention, est donnée ci-dessous une méthode de préparation de compositions selon l'invention.

A défaut de toute autre mention, les quantités des différents constituants utilisés au cours des dites préparations sont exprimées en pourcentage en poids de composition préparée.

Ainsi, pour préparer les dites compositions, on commence généralement par mélanger au solvant, ou bien au mélange solvant/co-solvant(s), le ou les dendrimères susceptibles de former un gel en une quantité le plus souvent comprise entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,1 et 60%. Puis, au mélange ainsi réalisé, on ajoute la ou les matières actives en des quantités comprises entre 0,5 et 99,99%, de préférence entre 5 et 70%. Les additifs et adjuvants de formulation

éventuellement mis en œuvre dans les compositions selon l'invention peuvent être ajoutés lors de l'une ou l'autre des étapes précédemment décrites, l'homme de l'art saura déterminer l'étape la plus indiquée ainsi que les quantités utiles des dits additifs et adjuvants, les dites quantités étant avantageusement comprises entre 0 et 50%. Après stockage, pendant une durée le plus souvent comprise entre quelques heures et quelques semaines, à une température en général comprise entre la température ambiante et environ 80°C, de préférence comprise entre 30 et 70°C, le mélange ainsi réalisé permet d'obtenir les compositions selon l'invention.

Selon un autre mode de préparation d'une composition selon l'invention, on procède comme suit : mélange ou solubilisation, de préférence à chaud, de une ou plusieurs matières actives utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique, d'un ou plusieurs dendrimères susceptibles de former un gel et d'un support liquide, minéral ou organique, puis chauffage du dit mélange durant 0,25 à 45 jours, à une température d'environ 60-65°C, de préférence à une température d'environ 35-40°C.

Compositions pulvérulentes utiles dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique

Un autre aspect de la présente invention concerne des compositions pulvérulentes utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et qui, mélangées à un solvant ou support liquide, minéral ou organique, sont susceptibles de reprendre la forme de compositions sous forme gélifiée, les dites compositions sous forme gélifiée étant du type de celles décrites précédemment dans le présent texte.

Les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent être obtenues par élimination totale ou partielle du ou des solvants des compositions sous forme gélifiée selon l'invention décrites plus haut et contenant, outre le ou les solvants, une ou plusieurs matières actives pesticides et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes, un dendrimère selon l'invention susceptible de former un gel et, éventuellement, un ou plusieurs adjuvants et/ou additifs de formulation.

5 Ainsi, les dites compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent, par exemple, contenir des agents anti-mottants, des colorants, des épaississants, des agents tensioactifs, des composés anti-mousse, des détergents tels les sels de métaux alcalino-terreux, des dispersants, des agents d'alcalinisation telles les bases, des agents d'adhésion, des émulsifiants, des agents oxydants tels que les capteurs de radicaux libres ou que des destructeurs catalytiques d'hydroperoxydes, des agents anti-corrosion, des substances attractives et/ou alimentaires pour la fabrication d'appâts, notamment insecticides.

10 Plus généralement, les compositions, pulvérulentes selon l'invention peuvent comprendre tous les additifs correspondants aux techniques de la mise en formulation et acceptables pour des usages dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique par exemple.

15 Les matières actives mises en œuvre dans les compositions pulvérulentes selon l'invention sont les matières actives employées pour la formulation des compositions sous forme gélifiée selon l'invention et précédemment décrites en détail dans le présent texte. Ainsi, parmi les dites matières actives mises en œuvre dans les compositions pulvérulentes selon l'invention, on peut mentionner l'ensemble de celles qui ont précédemment été citées comme exemples de matières actives que peuvent comprendre les compositions sous forme gélifiée selon l'invention.

20 La ou les matières actives des compositions pulvérulentes selon l'invention sont présentes en des quantités comprises entre 2 et 99,99%, de préférence entre 5 et 95% en poids des dites compositions pulvérulentes.

25 De même, les dendrimères mis en œuvre dans les compositions pulvérulentes selon l'invention sont les dendrimères employés pour les compositions sous forme gélifiée selon l'invention et précédemment décrites.

30 De manière générale, les dits dendrimères ont pour principale caractéristique d'être susceptibles de former un gel tel que décrit précédemment et d'ainsi conférer aux compositions pulvérulentes selon l'invention leur propriété essentielle de permettre la reconstitution des compositions sous forme gélifiée selon l'invention.

5.

Le ou les dendrimères utiles pour les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent être présents dans les dites compositions pulvérulentes en des quantités comprises entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,5 et 50%, en poids des dites compositions pulvérulentes.

10

Il a donc été découvert que les compositions sous forme gélifiée selon l'invention peuvent être débarrassées de tout ou partie du ou des solvants qu'elles comprennent, permettant ainsi la préparation des compositions pulvérulentes selon l'invention.

15

Comme techniques mises en œuvre pour la préparation des dites compositions pulvérulentes selon l'invention, on peut citer la lyophilisation ou encore l'atomisation.

20

La lyophilisation a pour but d'obtenir des compositions pulvérulentes selon l'invention qui soient solides, friables, d'un aspect poreux, et se caractérisant essentiellement par une très grande avidité pour le ou les solvants pouvant être mis en œuvre lors de la reconstitution, à partir des dites compositions pulvérulentes, des compositions sous forme gélifiée selon l'invention.

25

La lyophilisation consiste à extraire le ou les solvants contenus dans les compositions sous forme gélifiée selon l'invention, par interaction des techniques du vide et du froid. En effet, un cycle de lyophilisation peut comporter plusieurs phases, notamment une phase préalable de congélation de la composition à lyophiliser suivie d'une phase d'élimination du ou des solvants.

30

Le séchage par atomisation des compositions sous forme gélifiée selon l'invention peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que, par exemple, une tour d'atomisation associant une pulvérisation d'une dite composition sous forme gélifiée et réalisée par une buse ou une turbine, avec un courant de gaz chaud.

35

Les conditions de mise en œuvre sont généralement fonction de la nature du ou des solvants à éliminer et/ou de la nature du ou des dendrimères selon l'invention employés et/ou de la thermosensibilité de la ou des matières actives mises en œuvre ainsi que de l'atomiseur utilisé ; ces conditions sont généralement telles que la température de l'ensemble de la composition selon l'invention au cours du séchage ne dépasse pas 150°C, de préférence ne dépasse pas 110°C.

Les compositions pulvérulentes selon l'invention sont particulièrement avantageuses en ce que, par mélange à un ou plusieurs solvants appropriés, elles peuvent permettre la recombinaison de compositions sous forme gélifiée selon l'invention.

De manière avantageuse, le ou les solvants utiles pour être mélangés aux compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent être choisis parmi l'eau et/ou les solvants organiques.

Lorsque l'eau est employée comme solvant ajouté aux compositions pulvérulentes selon l'invention, son pH peut indifféremment prendre des valeurs correspondant à un milieu basique que des valeurs correspondant à un milieu acide, par exemple selon le type de dendrimère mis en œuvre.

Les solvants organiques éventuellement ajoutés aux compositions pulvérulentes selon l'invention sont des solvants organiques protiques ou aprotiques.

Parmi les solvants organiques éventuellement ajoutés aux compositions pulvérulentes selon l'invention, les solvants organiques polaires sont préférés, les dits solvants organiques sont avantageusement choisis parmi le glycérol, l'éthanol, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone ou la cyclohexanone.

Outre la possibilité de pouvoir permettre la recombinaison de compositions sous forme gélifiée selon l'invention, les compositions pulvérulentes selon l'invention sont particulièrement avantageuses en ce qu'elles peuvent être stockées pendant de longues périodes et en l'absence de tout soin, le tout sans altération substantielle de leurs caractéristiques.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent faire l'objet d'un broyage en vue d'aboutir à une granulométrie ou à une taille de particules adaptées à l'usage visée, notamment pour en faciliter l'épandage ou encore pour en améliorer l'efficacité biologique.

Par ailleurs, les dites compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent également être incorporées ou mises en œuvre au sein de nombreux types de formulations. Les dites formulations peuvent

notamment être sous forme liquide ou sous forme solide ; ainsi parmi les dites formulations, on peut citer celles de type générateur d'aérosol ; appât (prêt à l'emploi) ; concentré pour préparation d'appâts ; appât en stock ; suspension de capsules ; produit pour nébulisation a froid ; poudre pour poudrage ; concentré émulsionnable ; émulsion de type aqueux/aqueuse ; émulsion de type huileux/inverse ; granulé encapsulé ; granulé fin ; suspension concentrée pour traitement de semences ; gaz comprimé ; produit générateur de gaz ; appât sur grain ; appât granulé ; granulé ; produit pour nébulisation a chaud ; macrogranulé ; microgranulé ; poudre à disperser dans l'huile ; suspension concentrée diluable dans l'huile ; liquide miscible dans l'huile ; pâte ; bâtonnet à usage agropharmaceutique ; appât en plaquette ; poudre pour traitement de semences à sec ; appât sur brisures ; semences traitées ou enrobées ; bougie fumigène ; cartouche fumigène ; fumigène ; granulé fumigène ; bâtonnet fumigène ; comprimé fumigène ; boîte fumigène ; concentré soluble ; poudre soluble ; liquide pour traitement de semences ; suspension concentrée (= concentré fluidifiable) ; poudre de piste ; liquide pour application à très bas volume ; suspension pour application à très bas volume ; produit diffuseur de vapeur ; granulés ou comprimés à disperser dans l'eau ; poudre mouillable pour traitement humide ; granulés ou comprimés solubles dans l'eau ; poudre soluble pour traitement de semences ; poudre mouillable.

Selon un autre mode de réalisation, les compositions pulvérulentes selon l'invention sont susceptibles d'être obtenues par séchage puis découpage, broyage, effritement, hâchage de compositions gélifiées selon l'invention.

Selon d'autres modes de réalisation avantageux, les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent prendre la forme de pastilles, d'amas, d'agréats de taille variable selon l'usage considéré, ou encore de cristaux qui, tous, peuvent être employés tels quels, notamment par épandage, dispersion ou autres formes d'application appropriées.

Selon un mode de réalisation également particulièrement avantageux, les compositions pulvérulentes selon l'invention sont susceptibles de libérer de manière progressive et/ou contrôlée tout ou partie de la matière active utilisable notamment dans les domaines de

l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elles comprennent.

De manière encore plus avantageuse, ces compositions pulvérulentes selon l'invention sont susceptibles de libérer au moins 50%, de préférence au moins 80%, de la matière active utilisable notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique qu'elles comprennent.

Nouveaux dendrimères

Parmi les dendrimères susceptibles de former un gel et utilisables dans les compositions selon l'invention, une famille particulièrement intéressante comprend de nouveaux dendrimères qui constituent un aspect supplémentaire de la présente invention. Pour la suite du présent exposé, ces nouveaux dendrimères seront qualifiés de dendrimères objets de l'invention.

Les gels qui sont susceptibles d'être formés par les dendrimères objets de l'invention, sont des colloïdes de phase substantiellement continue et qui donnent un produit visqueux de type gelée ; il peut également s'agir d'un système dispersé comprenant par exemple un composé de poids moléculaire élevé ou un agrégat de molécules de dendrimères objets de l'invention, en association intime avec un liquide.

Selon une variante préférée de l'invention, les gels que sont susceptibles de former les dendrimères objets de l'invention ont une viscosité de type *Brookfield* comprise entre 400 et 10 000 centipoises, plus préférentiellement comprise entre 800 et 5 000 centipoises.

Comme cela a déjà pu être mentionné plus haut dans le présent exposé, les dendrimères objets de l'invention sont des macromolécules constituées d'une partie centrale, le cœur, auquel sont liées des séries de chaînes ramifiées, les dendrons.

Les dits dendrimères possèdent le plus souvent une structure arborescente, la dite structure comprenant

- un cœur, en général constitué d'un groupement chimique polyfonctionnel et capable d'être lié à une pluralité de chaînes ramifiées ;

- des branches, généralement composées de fragments organiques linéaires ou ramifiés, liées entre elles et au cœur, et organisées de manière arborescente ;
- des fonctions chimiques terminales, c'est-à-dire constituant l'extrémité périphérique des branches ;
- des cavités internes résultant, de façon inhérente, des ramifications des dites branches.

Le cœur organique est donc la partie centrale des dendrimères objets de l'invention. Il est, en général, constitué d'un groupement chimique, le plus souvent organique, polyfonctionnel et susceptible d'être rattaché à de multiples chaînes ramifiées.

Le cœur des dendrimères objets de l'invention est également caractérisé par une valence multiple qui correspond au nombre de dendrons auxquels il est susceptible d'être rattaché.

Comme défini précédemment, le cœur organique des dendrimères objets de l'invention est, le plus souvent, constitué d'un groupement chimique organique polyfonctionnel et susceptible d'être rattaché à de multiples chaînes ramifiées.

Le dit cœur peut également être caractérisé par une valence multiple qui correspond au nombre de dendrons auxquels il est susceptible d'être directement rattaché pour former un dendrimère dit de première génération.

De manière préférée, le cœur des dendrimères objets de l'invention possède une valence comprise entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 10. Ainsi, les dendrimères objets de l'invention dits de première génération peuvent être rattachés à un nombre de dendrons pouvant aller jusqu'à 20, de préférence jusqu'à 10.

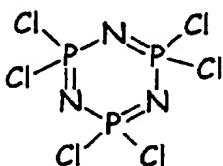
Le plus souvent, le cœur des dendrimères objets de l'invention se compose d'un radical ou d'un groupe chimique plus ou moins complexe, il peut s'agir d'un radical hydrocarboné contenant généralement de 1 à 30 atomes et, le dit radical hydrocarboné peut être linéaire, ramifié ou cyclique voire polycyclique et/ou saturé ou insaturé et/ou substitué ou non.

Le cœur des dendrimères objets de l'invention se compose habituellement d'un radical hydrocarboné contenant un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore ou encore des halogènes notamment du chlore. Le cas

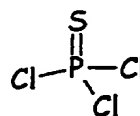
échéant et de manière préférée, le cœur des dendrimères selon l'invention contient jusqu'à 100%, en nombre d'atomes, des dits hétéroatomes.

A titre d'exemples de composés précurseurs de radicaux hétéroatomiques utiles comme cœur des dendrimères objets de l'invention, on peut mentionner l'hexachloro-cyclotriphosphazène ou encore le trichlorothiophosphane ; une représentation de la structure chimique de ces deux composés est donnée ci-dessous par les formules (VI) et (VII).

Par composés précurseurs, on entend des composés pouvant précéder la formation ou la préparation des radicaux utiles comme cœur des dendrimères objets de l'invention.



(VI)



(VII)

Les dendrons des dendrimères objets de l'invention sont des chaînes organiques ramifiées liées au cœur. Généralement, les dits dendrons sont des séries des dites chaînes ramifiées.

Les dites chaînes ramifiées sont habituellement composées de radicaux hydrocarbonés plus ou moins complexes, les dits radicaux hydrocarbonés peuvent également comprendre nombre d'hétéroatomes tels l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou encore les halogènes notamment le chlore.

Généralement, les dits dendrons sont des séries des dites chaînes ramifiées, autrement dit les dendrimères objets de l'invention possèdent, le plus souvent, des dendrons qui sont composés de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques pour partie identiques ou similaires les uns aux autres.

Les dendrimères objets de l'invention pouvant posséder un grand nombre de dendrons, le nombre des dits motifs chimiques identiques ou similaires est très variable. De manière habituelle, les dendrimères objets de l'invention possèdent des dendrons qui sont composés de séries de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques parmi

lesquels 10%, de préférence 20%, du nombre total des dits motifs chimiques sont identiques ou similaires. En d'autres termes, les dendrons des dendrimères objets de l'invention se composent le plus souvent de motifs chimiques dont les 9/10, de préférence les 4/5, sont différents les uns des autres.

Les dits motifs chimiques qui composent les dendrons des dendrimères objets de l'invention sont le plus souvent choisis parmi les groupements de type alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle iminoalkyle, iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoralkyle, phosphoryle, thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryle, phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryle, phosphorimidoalkyle, phosphorimidoaryle, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryle, allylidenealkylhydrazinoyle, allylidenearylhydrazinoyle, époxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyl, diarylphosphorimidoyl, thioimidophosphoryl, thio-N-alkylazophosphoryl, thio-N-arylazophosphoryl éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyl, alkyle, aryle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyl, haloalkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl et alkoxysulfonyl, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynylthio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl, N,N-dialkylcarbamoyl, alkoxycarbonyl, acyle.

Les fonctions terminales des dendrimères objets de l'invention sont des fonctions chimiques présentes aux extrémités des dendrons des dits dendrimères, parmi les très nombreuses fonctions chimiques qui peuvent constituer les dites fonctions terminales, on peut, par exemple, citer les fonctions ammonium, amidinium, pyridinium, guanidinium, carboxylate ou encore les acides carboxyliques. Les dites fonctions terminales confèrent habituellement aux dendrimères

objets de l'invention certaines de leurs caractéristiques, notamment la possibilité de très nombreuses réactions individuelles en périphérie.

Les fonctions terminales des dendrimères objets de l'invention sont rattachées aux extrémités des chaînes ramifiées que constituent les branches des dits dendrimères, soit directement, soit par le moyen d'un résidu organique appelé maillon de connexion pour le présent exposé.

Le dit maillon de connexion des dendrimères objets de l'invention se compose le plus souvent d'un radical hydrocarboné contenant de 2 à 50 atomes de carbone, de préférence de 4 à 20 atomes de carbone, le dit radical pouvant être saturé ou insaturé et/ou linéaire ou ramifié et/ou substitué ou non.

Le dit maillon de connexion peut également se composer d'un radical hydrocarboné tel que défini ci-dessus et contenant, outre des atomes de carbone, un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore, des halogènes ou tout autre élément utiles pour conférer aux dendrimères objets de l'invention les propriétés les caractérisant, notamment leur réactivité chimique.

Comme maillons de connexion utiles pour les dendrimères objets de l'invention on peut citer les groupements de type alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle iminoalkyle, iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoalkyle, phosphoryle, thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryle, phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryle, phosphorimidoalkyle, phosphorimidoaryle, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryle, allylidenealkylhydrazinoyle, allylidenearylhydrazinoyle, époxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyl, diarylphosphorimidoyl, thioimidophosphoryle, thio-N-alkylazophosphoryle, thio-N-arylazophosphoryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyl, alkyle, aryle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle,

cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl et alkoxy sulfonyl, cycloalkyle, alcényl, alcynyle, alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynylthio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl, N,N-dialkylcarbamoyl, alkoxy carbonyl, acyle.

Outre le cœur, les dendrons et les fonctions terminales, les dendrimères objets de l'invention comprennent des cavités internes résultant, de façon inhérente, de l'existence des ramifications propres à la structure spatiale des dits dendrimères.

Les dites cavités internes permettent notamment l'inclusion de substances variées au sein de la structure arborescente des dendrimères objets de l'invention. Toutefois, la taille et l'accessibilité de ces cavités internes limite l'inclusion des dites substances aux seules molécules dont la taille et les propriétés leurs sont compatibles.

Les dites cavités internes des dendrimères objets de l'invention ont des dimensions, généralement, comprises entre 0,001 et 30nm³, de préférence entre 0,01 et 10nm³.

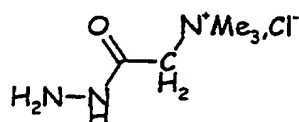
Les dendrimères objets de l'invention peuvent être des dendrimères neutres ou des dendrimères de type ionique, indifféremment de type anionique ou cationique.

Comme dendrimères objets de l'invention qui sont neutres, on peut citer ceux dont les fonctions terminales sont principalement constituées de groupements de type acide carboxylique et/ou de type phosphonique et/ou de type sulfonique, sulfonate ou sulfate et/ou de type amine.

Comme dendrimères objets de l'invention qui sont de type ionique, on peut avantageusement mentionner les dendrimères dont les fonctions terminales sont essentiellement constituées de groupements choisis parmi les groupements carboxylate et/ou sulfonium et/ou phosphonium et/ou amidinium et/ou guanidinium et/ou ammonium, par exemple les groupements de type ammonium secondaire, tertiaire ou quaternaire, tout particulièrement les groupements de type pyridinium.

Comme dendrimères objets de l'invention qui sont tout particulièrement avantageux, on peut mentionner les dits dendrimères dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des

groupements de type halogénure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-trialkylammonium, groupements parmi lesquels on peut, à titre d'exemple, citer le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-tri-(n-propyl)ammonium, appelé réactif de Girard PR, ou le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-triméthylammonium représenté par la figure (V) ci-dessous et dit réactif de Girard T, de même que l'on peut mentionner le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-pyridinium appelé réactif de Girard P.

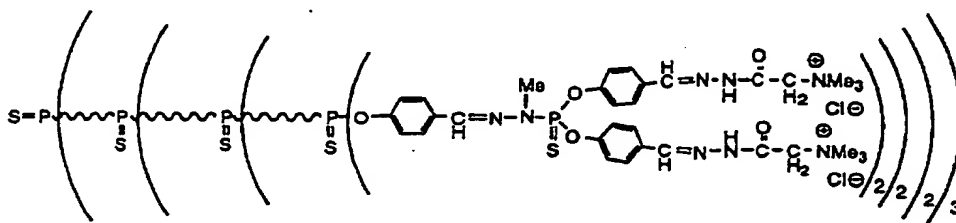


(V)

De manière préférée, les dendrimères objets de l'invention sont porteurs de liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques, la dite quinzième colonne étant telle que définie précédemment au cours du présent exposé. Plus préférentiellement, les dits dendrimères sont porteurs de liaisons entre atomes de phosphore et atomes d'azote.

Ces liaisons entre atomes de la dite quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques peuvent être présentes dans les dendrimères objets de l'invention en des quantités allant de quelques unités à plusieurs milliers, voire plusieurs dizaines de milliers du fait de la taille importante que peuvent avoir les dits dendrimères, par exemple le nombre des dites liaisons peut être compris entre 2 et 80 000, de préférence compris entre 20 et 20 000.

A titre d'exemple purement illustratif, la figure (VIII) donne une représentation d'un dendrimère objets de l'invention.



(VIII)

5 Outre le fait d'avoir comme caractéristique essentielle d'être susceptibles de former des gels, les dendrimères objets de l'invention permettent, le plus souvent, la formation des gels qui ont pour particularité de pouvoir comprendre au sein de leur structure, des volumes d'insertion de deux natures :

- les cavités internes propres à la structure ramifiée des dendrimères eux-mêmes ;

10 - les espaces, dits interstitiels, issus de la structure tridimensionnelle des dits gels que peuvent former les dits dendrimères.

15 En d'autres termes, les cavités internes sont au sein même des dendrimères objets de l'invention tandis que les espaces interstitiels sont hors de la structure arborescente des dits dendrimères.

Les dites cavités internes des dendrimères selon l'invention ont, généralement, des dimensions comprises entre 0,001 et 30nm³, de préférence entre 0,01 et 10nm³.

20 Les espaces dits interstitiels des gels que peuvent former les dendrimères objets de l'invention ont des dimensions comprises, en général, entre 0,0005 et 50µm³, de préférence entre 0,001 et 20µm³.

25 Ainsi, grâce aux nombreuses propriétés qui les caractérisent et dont la principale est qu'ils sont susceptibles de former des gels, les dendrimères objets de la présente invention peuvent être mis en œuvre non seulement dans des compositions utiles dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique telles que, précédemment, décrites mais également dans nombre d'autres domaines utilisant de manière avantageuse des produits, compositions
30 ou formulations revêtant une forme gélifiée. Ainsi comme produits, composés ou autres matières actives qui peuvent avantageusement être associés aux dendrimères objets de l'invention, on peut citer les dits produits, composés ou autres matières actives utiles dans les domaines de la cosmétique, du bâtiment ou des travaux publics, notamment en association avec des revêtements, des peintures ou des adhésifs, dans le domaine textile, par exemple en association avec des colorants, ou encore associés à des encres pour l'imprimerie, mais également dans les domaines agro-alimentaire, pharmaceutique ou du

piégeage de matière ou composés divers, notamment de substances polluantes ou de composés catalytiques, ou bien encore dans le domaine des détergents, notamment des lessives, et de manière générale dans tout domaine faisant usage de composés permettant l'encapsulation.

5 Selon un autre mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, les dendrimères selon l'invention peuvent être utilisés pour encapsuler des substances actives, préférentiellement pour encapsuler des substances actives non hydrosolubles ou faiblement hydrosolubles.

10 On qualifie de non ou faiblement hydrosolubles, des substances dont la solubilité dans l'eau ou dans un solvant substantiellement aqueux rend ces substances particulièrement difficiles à utiliser ou encore des substances dont les propriétés actives utiles sont substantiellement réduites du fait de cette difficulté ou de cette impossibilité de les solubiliser efficacement.

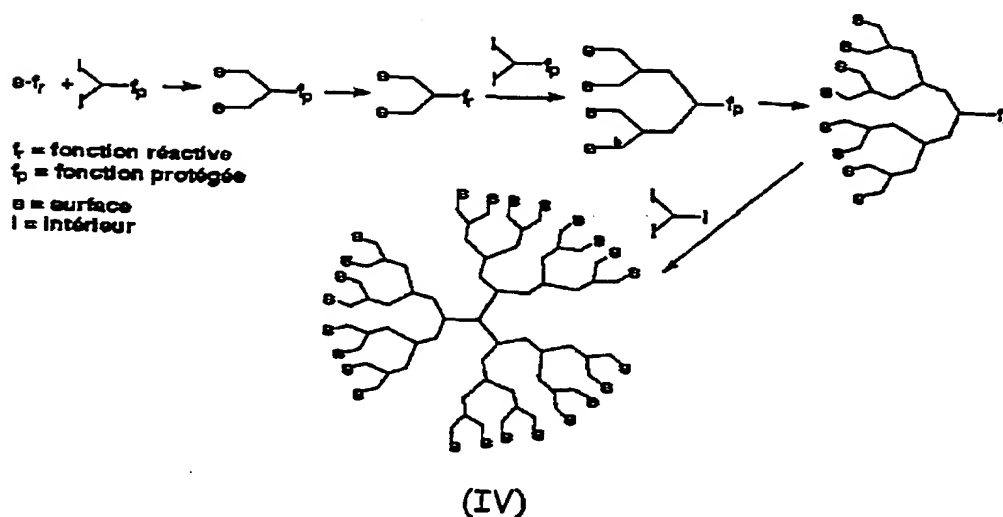
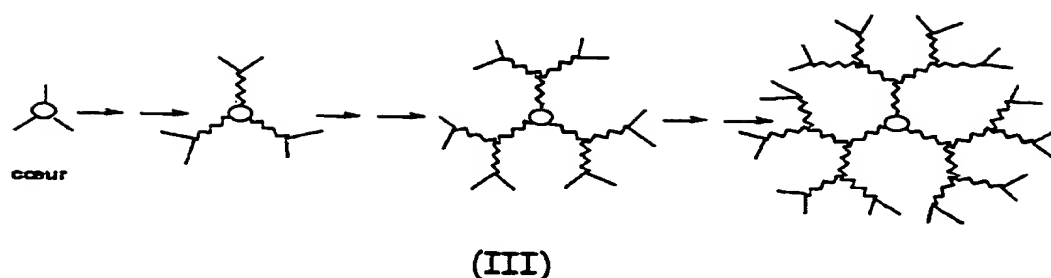
Préparation de nouveaux dendrimères

Un aspect supplémentaire de la présente invention réside dans les méthodes de préparation des dendrimères objets de l'invention.

20 Pour la préparation des dits dendrimères et comme cela a déjà été mentionné dans le présent texte, on peut, principalement, citer deux types de méthodes, les synthèses divergentes et les synthèses convergentes :

25 - dans les méthodes divergentes, la synthèse s'effectue du cœur vers la périphérie en greffant un nombre de plus en plus grand de petites molécules sur la surface du dendrimère possédant de multiples fonctions chimiques, une représentation d'une telle voie de synthèse est donnée par le schéma (III) ;

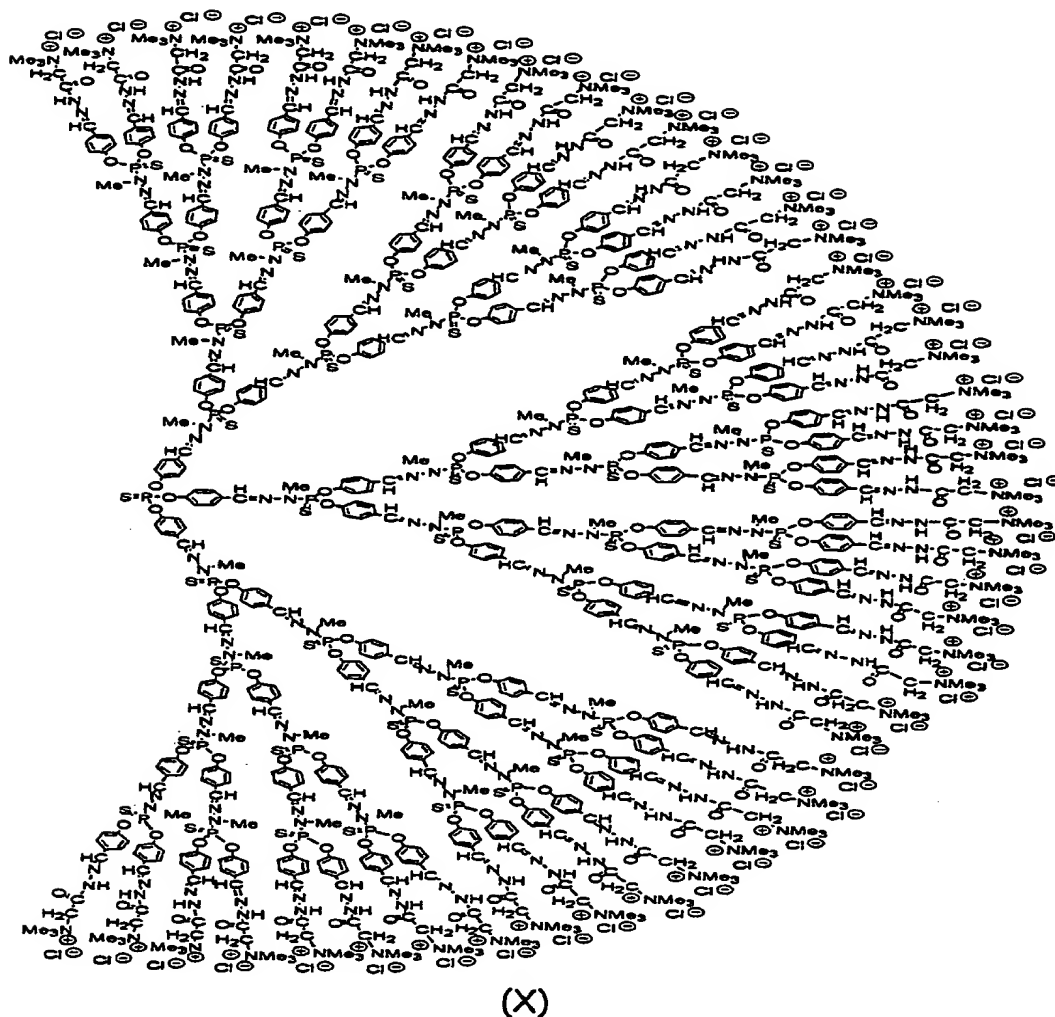
30 - dans les méthodes convergentes, la synthèse s'effectue de la périphérie vers le cœur en associant entre elles des molécules de plus en plus grosses et ayant en permanence une fonction chimique disponible au niveau du cœur, une représentation d'une telle voie de synthèse est donnée par le schéma (IV).



De manière préférée, la préparation des dendrimères objets de l'invention met en œuvre les voies de synthèse dites divergentes, c'est-à-dire les voies de synthèse pour lesquelles la croissance des dits dendrimères s'effectue du cœur vers la périphérie des dits dendrimères, le plus souvent par des réactions en cascade.

Plus préférentiellement, la préparation des dendrimères objets de l'invention est caractérisée par le fait de faire réagir un dendrimère dont les fonctions terminales sont essentiellement constituées de fonction de type aldéhyde avec un réactif dit de Girard tel que précédemment décrit, de préférence un réactif de Girard T porteur d'un groupement triméthyl-ammonium ou un réactif de Girard PR porteur d'un groupement tri-(n-propyl)-ammonium ou encore un réactif dit de Girard P porteur d'un groupement pyrridinium.

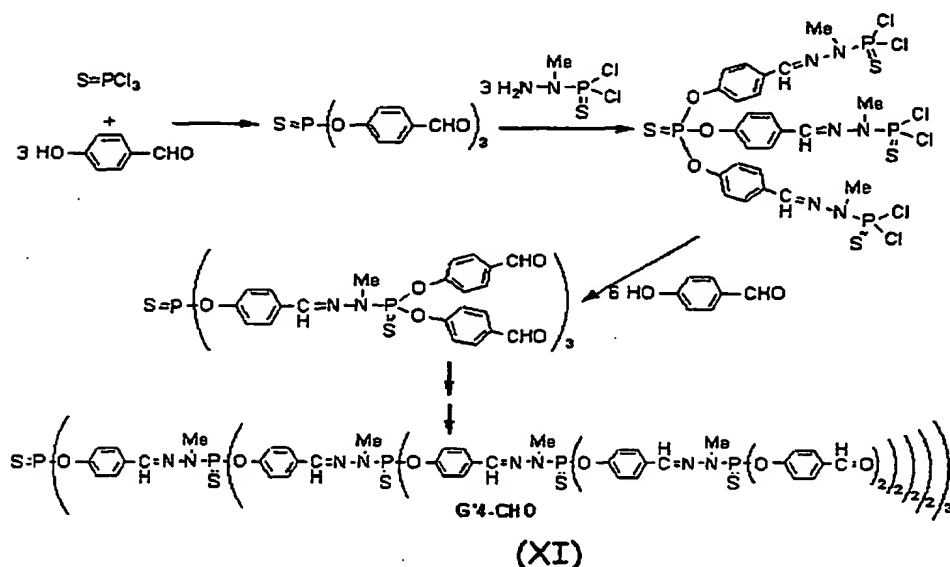
A titre d'exemple, une méthode de préparation du dendrimère représenté par la figure (X) ci-dessous, est donnée plus avant dans le présent texte.



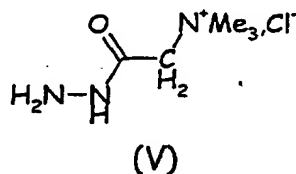
Pour faciliter la compréhension de la suite du présent exposé, le dendrimère représenté par la figure (X) et dont les fonctions terminales comprennent des radicaux chimiques issus de réactifs de Girard T est appelé dendrimère G'4-T.

Pour la préparation du dit dendrimère G'4-T, on utilise habituellement un dendrimère dit G'4-CHO dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des groupements de type aldéhyde en périphérie, de préférence toutes les dites fonctions terminales sont constituées de groupements de type aldéhyde en périphérie : le dit dendrimère G'4-CHO peut être préparé en se référant aux indications données dans l'ouvrage Les dendrimères précédemment cité dans le présent exposé. Pour la préparation du dit

dendrimère G'4-CHO, on peut par exemple suivre le schéma réactionnel représenté par la figure (XI) ci-dessous.



On peut ensuite faire réagir le dit dendrimère G'4-CHO en présence de réactif dit de Girard T tel que décrit précédemment dans le présent texte et dont une représentation est donnée ci-dessous par la figure (V), et ainsi obtenir le dendrimère dit G'4-T.



En utilisant une méthode de préparation similaire à celle précédemment décrite pour la préparation de dendrimère G'4-T, on peut préparer un dendrimère dit G'4-P dont les fonctions terminales comprennent des radicaux chimiques issus de réactifs de Girard P.

Les méthodes de traitement et/ou de protection mettant en œuvre les compositions selon l'invention décrites dans le présent exposé font également partie de la dite invention. Parmi les dites méthodes de traitement, celles qui sont préférées sont celles de

traitement ou de protection utiles dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique.

5 Méthodes de traitement et/ou de protection utiles dans le domaine de l'agriculture, notamment pour le traitement des cultures

Les méthodes de traitement ou de protection des cultures selon l'invention ont pour caractéristique essentielle de comprendre l'étape de mettre en œuvre une quantité efficace et non phytotoxique d'une ou plusieurs compositions selon l'invention.

10 Par l'expression quantité efficace et non phytotoxique, on entend au sens du présent exposé, une quantité de composition selon l'invention suffisante pour permettre le contrôle et/ou la destruction et/ou l'éradication, notamment des maladies et/ou des champignons et/ou des végétaux nuisibles et/ou des insectes ou animaux nuisibles
15 présents ou susceptibles d'apparaître sur les cultures, ainsi que pour permettre un contrôle satisfaisant de la croissance des dites cultures, et n'entraînant pour les dites cultures aucun symptôme de phytotoxicité.

20 Une telle quantité est susceptible de varier dans des limites assez larges, notamment selon les cultures traitées, les besoins, la nature des maladies à traiter, des insectes et/ou animaux nuisibles, des végétaux nuisibles, à combattre, détruire ou éradiquer, les degrés d'infestation de ces nuisibles, les conditions climatiques et/ou édaphiques, et la ou les matières actives comprises dans la ou les
25 compositions selon l'invention mises en œuvre.

Les compositions selon l'invention sont le plus souvent mises en œuvre en des quantités comprises entre 1g/ha et 5kg/ha.

30 Les méthodes de traitement et/ou de protection des cultures selon l'invention peuvent, notamment, mettre en œuvre les compositions selon l'invention préalablement diluées ou dispersées dans une quantité appropriée d'eau.

35 Méthodes de traitement utiles dans le domaine de l'hygiène publique ou domestique

Pour ce qui concerne les méthodes de traitement ou de protection selon l'invention utiles en hygiène publique ou domestique, elles sont principalement caractérisées par la mise en œuvre d'une ou plusieurs compositions selon l'invention décrites plus haut,

particulièrement une ou plusieurs des dites compositions sous forme gélifiée.

Les dites méthodes de traitement utiles en hygiène publique ou domestique mettent en œuvre des quantités efficaces des dites compositions pour permettre de combattre, détruire ou éradiquer les insectes et/ou animaux nuisibles présents ou susceptibles d'apparaître, mais également des quantités efficaces de compositions selon l'invention contenant une ou plusieurs matières actives régulatrices de la croissance des dits insectes et/ou animaux nuisibles.

Les dites quantités peuvent varier, notamment selon le degré d'infestation de ces insectes et/ou animaux nuisibles à combattre, détruire ou éradiquer ou encore selon les conditions climatiques ou encore selon la matière active pesticide et/ou régulatrice de croissance mise en œuvre. Des quantités de composition selon l'invention, notamment sous la forme d'appâts, de l'ordre de 0,1 à 200g/m² conviennent généralement bien.

De manière avantageuse, les différentes méthodes de traitement et/ou de protection selon l'invention qui ont été décrites, tant celles qui mettent en œuvre une composition gélifiée selon l'invention que celles faisant usage d'une composition pulvérulente selon l'invention, peuvent mettre en œuvre les dites compositions sous de nombreuses formes et notamment sous forme broyée, hachée, découpée, tronçonnée, écrasée, aplatie, comprimée, pressée, pilée, laminée, pulvérisée, moulue, concassée, désagrégée, émietlée, dispersée, coupée, divisée, sectionnée, tranchée ou fractionnée.

Même si les différents aspects de la présente invention ont pu, pour certains, être décrits par des caractéristiques particulières ou bien selon des formes avantageuses ou préférées, il est à noter que l'exposé des dits aspects par les dites caractéristiques particulières ou sous des formes avantageuses ou préférées n'est donné qu'à titre d'exemple et que de nombreuses variations des détails des dits aspects de l'invention, notamment de préparation, d'usage ou encore de combinaison, sont envisageables sans se départir de l'esprit ni de l'étendue de la présente invention.

De même, il est à noter que l'usage de sous-titres lors de l'exposé des différents aspects de la présente invention n'a pour seul objectif

que d'apporter une plus grande clarté au présent exposé et que cet usage ne peut en rien être considéré comme limitatif de l'étendue de ladite l'invention.

5 Des exemples sont donnés ci-dessous afin de permettre une meilleure illustration des différents aspects de la présente invention, ils ne sont donc en rien limitatifs de l'étendue de celle-ci.

10 Les exemples 1 et 2 donnent une illustration de méthodes de préparation de compositions selon l'invention, tandis que l'exemple 3 permet d'illustrer l'aspect de la présente invention relatif à la préparation des dendrimères objets de la dite invention.

Exemple 1 :

15 Pour la préparation d'une composition selon l'invention on procède comme suit : à 724g d'eau, on ajoute 35g de dendrimère de formule (X) appelé G'4-T, 50g de propylèneglycol comme agent antigel, 5g d'un agent mouillant de type polyalcool éthoxylé et 6g d'un agent anti-mousse de type huile siliconée. Dans la solution obtenue, on disperse 200g de Fenamidone, matière active fongicide dont le nom chimique est la (4-S)-4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one. On ajoute ensuite 25g d'un agent épaississant de type silico-aluminate. Après stockage pendant 14 jours à 54°C du mélange précédemment réalisé, on obtient une composition selon l'invention.

25 Exemple 2 :

30 On reproduit la méthode de préparation de l'exemple 1 en remplaçant les 200g de matière active fongicide par 200g d'une matière active insecticide, le Fipronil de nom chimique 5-amino-3-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhyl)phényl-4-trifluorométhyl-sulfinylpyrazole et les 35g de dendrimère G'4-T par 35g de dendrimère G'4-P tel que précédemment décrit et dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des radicaux issus de réactifs dits de Girard P porteurs de groupements pyridinium. On obtient une composition sous forme gélifiée selon l'invention qui, appliquée à raison d'environ 0,1g de matière active pour 100m² de surface à protéger, constitue un appât efficace contre les cafards, en particulier de type *Germanica blatella*.

Exemple 3 :

Cet exemple se propose de donner une illustration particulière de l'aspect de la présente invention relatif à la préparation d'une composition selon l'invention.

A une formulation connue (200 g/l de Fipronil comme matière active insecticide, 400g/l d'huile de maïs raffinée, 50g/l de propylène glycol comme agent antigel, 13g/l d'un agent émulsifiant, 25g/l d'un agent dispersant, 5g/l d'un agent mouillant, 8g/l d'un autre agent mouillant, 5g/l d'un agent antimousse, 344g/l d'eau comme support liquide) de type concentré fluidifiable comprenant 200g/l de Fipronil comme matière active, on ajoute à une température d'environ 45°C 1,8% en masse de dendrimère G4-P.

On place ensuite le mélange obtenu dans une étuve à une température d'environ 60-65°C.

Après deux jours, on obtient une composition selon l'invention qui est sous la forme d'un gel sécable.

Exemple 4 :

Pour la préparation du dendrimère G'4-T représenté par la figure (X), on peut procéder de la manière suivante : à 10g de dendrimère G'4-CHO dissous dans 190ml de tétrahydrofurane, on ajoute 100ml d'une solution aqueuse contenant 5,23g de réactif dit de Girard T. Le milieu réactionnel ainsi obtenu est maintenu sous agitation à température ambiante durant environ 15 heures. Après quoi, le dit milieu réactionnel est chauffé à 35°C pendant 4 jours environ. On élimine ensuite les solvants du dit milieu réactionnel, puis on lave avec 300ml de tétrahydrofurane et sous agitation le solide ainsi obtenu. On obtient ainsi le dendrimère G'4-T sous la forme d'une poudre d'aspect blanc qui est ensuite séchée. Le rendement global de la présente méthode de préparation est quantitatif.

REVENDEICATIONS

1. Composition gélifiée utilisable dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique caractérisée en ce qu'elle comprend

- une ou plusieurs matières actives utilisables dans les dits domaines ;

- un ou plusieurs dendrimères gélifiables ;

- un support liquide, minéral ou organique.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend une ou plusieurs matières actives pesticides notamment de type herbicide et/ou fongicide et/ou insecticide et/ou acaricide et/ou rodenticide et/ou nématocide et/ou répulsive d'insectes et/ou d'animaux nuisibles, et/ou une ou plusieurs matières actives régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes.

3. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2 caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs additifs et/ou adjuvants et/ou agents anti-mottants et/ou colorants et/ou épaississants et/ou agents tensioactifs et/ou composés anti-mousse et/ou détergents et/ou agents d'alcalinisation et/ou agents d'adhésion et/ou émulsifiants et/ou dispersants et/ou agents oxydants et/ou agents anticorrosion et/ou substances attractives et/ou substances alimentaires, ces composés étant de préférence présents en des quantités comprises entre 0 et 50% en poids.

4. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que la ou les matières actives sont présentes en des quantités comprises entre 0,5 et 99,99%, de préférence entre 5 et 70% en poids.

5. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère qui, mélangé à de l'eau, ou solubilisé dans de l'eau, en proportions pondérales respectives 1,5/98,5, à une température d'environ 65°C, permet, après 48 heures, d'obtenir un produit gélifié qui ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane ; de

préférence un dendrimère qui, mélangé à de l'eau, ou solubilisé dans de l'eau, en proportions pondérales respectives 1/1, à température ambiante, permet, après deux semaines, d'obtenir un produit gélifié qui ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane; plus préférentiellement un dendrimère qui, après mélange à de l'eau, ou solubilisation dans de l'eau, en proportions pondérales respectives 1,8/98,2, à une température qui peut être comprise entre 40 et 65°C, puis chauffage pendant 4 semaines à une température d'environ 60-65°C, permet d'obtenir un produit gélifié qui ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane.

6. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 5 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère neutre, notamment un dendrimère dont les fonctions terminales sont essentiellement constituées de groupements de type acide carboxylique et/ou de type phosphonique et/ou de type sulfonique, sulfonate ou sulfate et/ou de type amine, et/ou qu'elle comprend un dendrimère de type ionique, notamment un dendrimère dont les fonctions terminales sont choisies parmi les groupements carboxylate et/ou sulfonium et/ou phosphonium et/ou amidinium et/ou guanidinium et/ou ammonium, de préférence les groupements de type ammonium secondaire, tertiaire ou quaternaire ou de type pyridinium, plus préférentiellement parmi les groupements de type halogénure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-trialkylammonium, notamment de type chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-triméthylammonium ou de type chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-pyridinium ou encore de type chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-tri-(n-propyl)ammonium.

7. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère dont les fonctions terminales sont rattachées aux extrémités des chaînes ramifiées ou dendrons que constituent les branches du dit dendrimère, soit directement, soit par le moyen d'un maillon de connexion, le dit maillon de connexion se composant de préférence d'un radical hydrocarboné contenant de 2 à 50 atomes, plus préférentiellement de 4 à 20 atomes et pouvant être saturé ou insaturé et/ou linéaire ou ramifié et/ou

substitué ou non, ou d'un radical hydrocarboné contenant également un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore, des halogènes.

5 8. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 7 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère porteur de liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques, notamment entre atomes de phosphore et
10 atomes d'azote, le nombre des dites liaisons étant, de préférence, compris entre 2 et 80 000, plus préférentiellement compris entre 20 et 20 000.

15 9. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 8 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère dont le cœur est constitué d'un groupement chimique organique polyfonctionnel ; et/ou dont le cœur organique possède une valence multiple, de préférence une valence comprise entre 2 et 20, plus préférentiellement entre 3 et 10 ; et/ou dont le cœur se compose d'un radical hydrocarboné et/ou
20 hétéroatomique contenant de 1 à 30 atomes, de préférence un radical hydrocarboné et/ou hétéroatomique linéaire ou ramifié ou cyclique voire polycyclique et/ou saturé ou insaturé et/ou substitué ou non ; et/ou dont le cœur contient un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou encore les
25 halogènes, de préférence le chlore, plus préférentiellement le dit cœur contient jusqu'à 100%, en nombre d'atomes, des dits hétéroatomes ; et/ou dont le cœur est constitué d'un radical issu d'hexachloro-cyclotriphosphazène ou de trichlorothiophosphane.

30 10. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 9 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère dont les dendrons sont composés de radicaux hydrocarbonés et/ou de radicaux hydrocarbonés comprenant des hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore, les halogènes, de préférence le
35 chlore ; et/ou dont les dendrons sont composés de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques identiques, de préférence 10%, plus préférentiellement 20%, du nombre total des dits motifs chimiques sont identiques.

11. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 10 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère gélifiable dont la structure comprend des volumes d'insertion de deux natures qui sont

5 - les cavités internes du dendrimère dont les dimensions sont, de préférence, comprises entre 0,001 et 30nm³, plus préférentiellement entre 0,01 et 10nm³ ;

- les espaces interstitiels de la structure tridimensionnelle du gel dont les dimensions sont, de préférence, comprises entre 0,0005 et 50µm³, plus préférentiellement entre 0,001 et 20µm³.

10 12. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 11 caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité de dendrimère comprise entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,1 et 60%, en poids.

15 13. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 12 caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité de dendrimère comprise entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,1 et 60%, en poids. que la moitié au moins de la ou des matières actives est contenue dans les espaces interstitiels de la structure tridimensionnelle du gel.

20 14. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 13 caractérisée en ce que a moitié au moins de la ou des matières actives est contenue dans les espaces interstitiels de la structure tridimensionnelle du gel. le support liquide ou solvant qu'elle contient est de l'eau et/ou un ou plusieurs solvants organiques.

25 15. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 14 caractérisée en ce que le support liquide ou solvant qu'elle contient est de l'eau et/ou un ou plusieurs solvants organiques. une quantité de solvant comprise entre 0 à 99% en poids.

30 16. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 15 caractérisée en ce qu'elle contient une quantité de solvant comprise entre 0 à 99% en poids.

35 libère de manière progressive et/ou contrôlée tout ou partie de la matière active utilisable notamment dans les domaines de